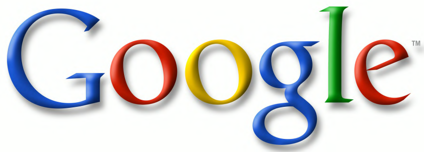
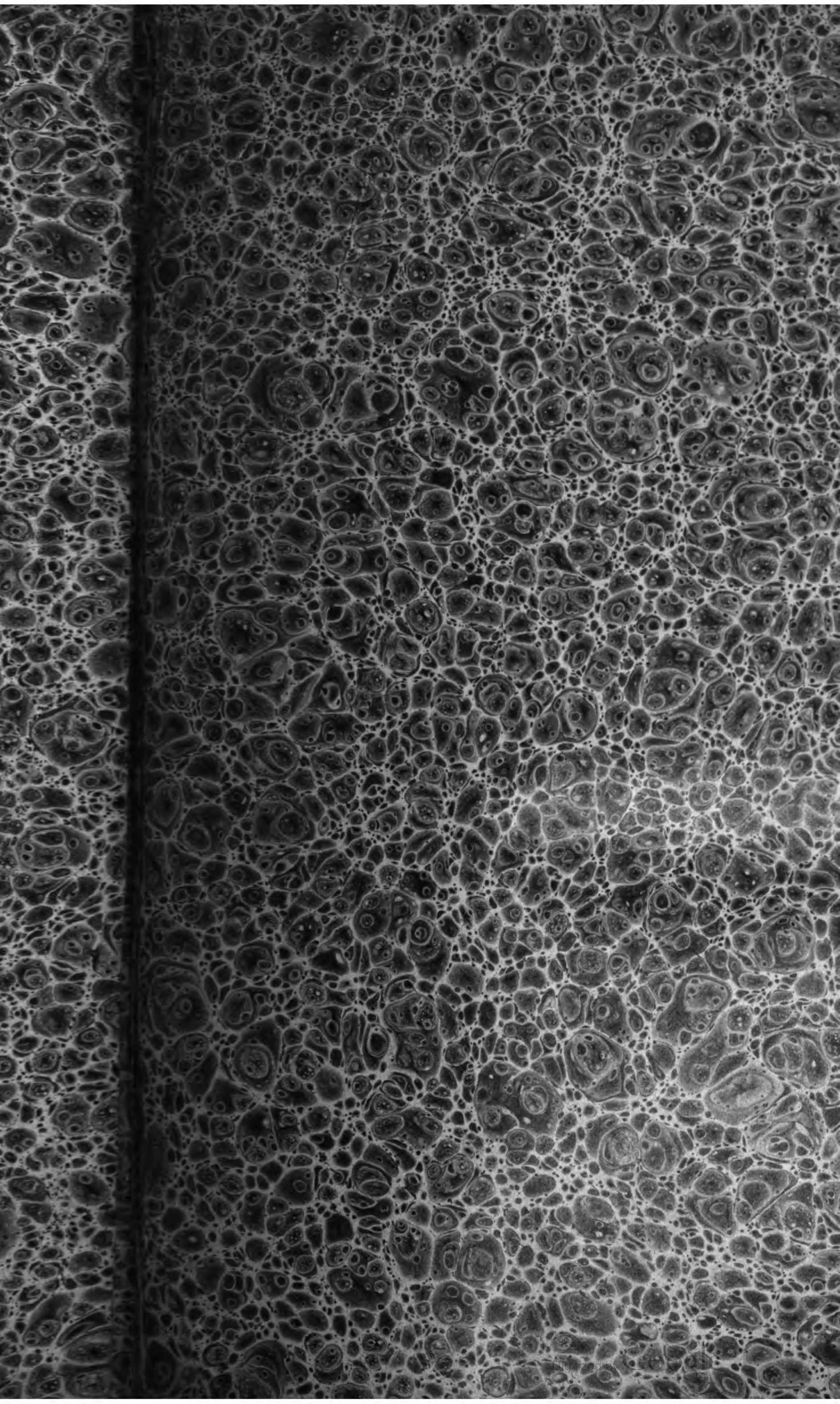






JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1861.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1861.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

VIER UND ACHTZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1861.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des vier und achtzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes und sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.

Ueber die Erkennung von Blutflecken in forensischen Fällen.

Von

O. L. Erdmann.

Die Anweisungen zur Erkennung von Blutflecken auf chemischem Wege lassen Manches zu wünschen übrig. Meist beschränkten sich dieselben bis vor Kurzem auf die Nachweisung von Eiweiss und Eisen. Dagegen legten die Physiologen den grössten Werth auf die mikroskopische Untersuchung. Gegenwärtig kann man sagen, dass nur durch die Verbindung chemischer Reactionen und mikroskopischer Prüfung ein sicheres Resultat, dieses aber auch fast unter allen Umständen bei Prüfung verdächtiger Flecken auf Blut erhalten werden kann. Selbst wo kaum mit blossem Auge sichtbare Blutspuren der Untersuchung unterworfen werden, lässt sich die Blutnatur derselben mit völliger Gewissheit darthun, sobald sie rein vorliegen und sobald nicht das Blut durch chemische Einwirkungen, vollständiges Ausziehen mit Wasser u. s. w. sehr verändert, insbesondere des Farbstoffes beraubt worden ist. Man verdankt Brücke*) die glückliche Anwendung eines von Teichmann entdeckten Verhaltens des Blutes zur Entdeckung der kleinsten

*) Zeitschrift f. Natur- u. Heilkunde in Ungarn. 1857. Chem. Centralblatt 1859. p. 212. Archiv f. Pharm. Bd. 147. p. 71.

Mengen desselben. Nach Teichmann*) entsteht nämlich beim Behandeln von Blut, sei es frisch oder auch gekocht, mit concentrirter Essigsäure eine krystallisirte Substanz von rother Farbe, welche der Entdecker mit dem Namen *Hämin* bezeichnet. Ihre Natur ist noch unbekannt. Sie entsteht aus dem Farbstoffe des Blutes, obwohl der veränderte Farbstoff, wie er nach Berzelius' und Lecanu's Versuchen dargestellt wird, das Hämin nicht giebt. Ist das geronnene Blut durch Wasser seiner Salze beraubt worden, so entstehen die Krystalle nicht, ausser wenn ein neutrales Salz, z. B. Chlornatrium und dann Essigsäure, zugesetzt wird.

Brücke fand nun, dass auf dieses Verhalten sich die empfindlichste Probe für Blut gründen lässt, eine Probe, die stets mit Erfolg anwendbar ist, sobald nur das zu untersuchende Object noch eine Spur von Blutfarbstoff enthält. Das Verfahren Brücke's ist nach dem Chem. Centralblatt a. a. O. folgendes: „Man giebt etwas von der Flüssigkeit, welche auf dem gewöhnlich vorgeschriebenen Wege durch Ausziehen des Fleckes mit destillirtem Wasser erhalten ist, in ein Uhrglas, und lässt es mit einigen Tropfen Kochsalzlösung vermischt unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure eintrocknen. Dann durchmustert man das Uhrglas mit dem Mikroskope, um sich zu überzeugen, dass auf dem Boden desselben nichts sich befindet, was etwa mit den Teichmann'schen Krystallen verwechselt werden könnte. Hierauf übergiesst man den am Boden des Uhrglases gebliebenen Rückstand mit Eisessig, verdampft denselben auf dem Wasserbade bei 100° zur Trockne, giesst einige Tropfen destillirten Wassers in das Uhrglas und bringt dieses unter das Mikroskop, um zu sehen, ob sich Krystalle gebildet haben. Ist zu viel Substanz am Boden des Uhrglases, um die Durchmusterung zu gestatten, so breitet man sie portionweise auf Objectträgern aus, versieht sie mit Deckgläsern und nimmt hierauf die Untersuchung vor."

*) Pfeufer und Henle's Zeitschr. f. Medicin. Bd. 3, p. 357 u. d. 8, p. 141.

Kurze Zeit nachdem diese Probe angegeben war, fand sich hier eine Gelegenheit, die Zuverlässigkeit derselben zu erproben. In einem wichtigen Criminalfalle kam es darauf an, zu entscheiden, ob die an mehreren Gegenständen, darunter 2 Hämmern, einem zusammenlegbaren Zollstabe, sogen. Schmiege, und einem Rocke, wahrnehmbaren sehr kleinen Flecken von Blut herrührten; es wurde ferner von dem Gerichte unter anderen die Frage gestellt, ob sich erkennen lasse, ob das Blut Menschen- oder Thierblut sei? Auf dem gewöhnlichen chemischen Wege wäre es bei der überaus geringen Menge des zur Untersuchung vorliegenden Materials kaum möglich gewesen, auch nur die erste der beiden Fragen mit positiver Gewissheit zu beantworten. Nur von einer mikroskopisch-chemischen Untersuchung konnte ein einigermaassen sicheres Resultat erhalten werden. Ich verband mich zu dieser mit meinem damaligen Collegen an hiesiger Universität, Herrn Prof. Funke, jetzt in Freiburg. Das Resultat der Untersuchung war ein positives.

In das von uns gemeinschaftlich abgegebene Gutachten, worin die Ergebnisse der Behörde vorgelegt wurden, haben wir mehrere den Gegenstand betreffende allgemeine Erörterungen aufgenommen. Da ich glauben darf, dass diese für Chemiker, welchen ähnliche Untersuchungen vorkommen möchten, nicht ohne Interesse sein werden, so lasse ich das Gutachten hier zunächst auszugsweise folgen, um demselben sodann einige Erläuterungen und weiter von mir in Bezug auf den Gegenstand gemachte Beobachtungen anzuschliessen.

„Die genauere Besichtigung der uns zur Untersuchung „auf Blutspuren übergebenen Gegenstände ergab folgendes:

„1) An dem mit Nr. 6 bezeichneten Hammerkopf liessen sich zahlreiche, besonders an der Oberseite des starken „Endes verbreitete dunkelbraune, rauhe nicht glänzende „Flecke wahrnehmen, deren äusseres Ansehen in keiner „Weise zu dem Verdacht, dass sie aus eingetrocknetem Blut „bestehen könnten, berechtigte. Nur auf der einen Seitenfläche des Hammerkopfes, ziemlich in der Mitte, zeigte „sich ein hirsekorngrosser, nach oben strahlig auslaufender, dunkelbrauner, schwach glänzender Fleck, welcher

„möglicherweise von einer dünnen Schicht angespritzten „Blutes herrühren konnte."

„2) An der sub 5 aufgeführten Schmiege dagegen „waren in sehr grosser Zahl Flecke bemerkbar, deren An„sehen auf das Vollkommenste mit dem Ansehen getrock„neten Blutes übereinstimmte. Besonders die Unterseite „des längeren einzuschlagenden Theiles zeigte sich, am „reichlichsten in der Nähe des Charnieres, ziemlich dicht„gesprenkelt mit fliegenschmutzgrossen bis hirsekorngrossen, „runden, unter der Lupe bei Sonnenlicht deutlich braun„roth gefärbten, metallglänzenden Flecken; ausserdem fan„den sich an derselben Seite zwei grössere, nach einer „Seite hin lang ausgezogene ebenso beschaffene Flecken, „deren Enden sich in äusserst feinen punktförmigen Fleck„chen verliefen. Auf der Oberseite desselben Schmiege„armes bemerkten wir ausser kleineren Flecken derselben „Beschaffenheit einen etwa linsengrossen, unregelmässig be„grenzten Fleck, welcher stellenweise das Holz undeutlich „durch seine der dünnen Schicht wegen deutlich kirschroth „erscheinende Farbe hindurchschimmern liess. Derselbe „glich einem angespritzten aber durch Berührung verwisch„ten und dann eingetrockneten Bluttropfen, während die „Streifen das Aussehen von theils gerade, theils schräg an„gespritzten und unversehrt schnell eingetrockneten sehr „kleinen Bluttröpfchen hatten."

„3) In gleicher Weise liessen sich an dem sub 7 an„geführten Rocke theils an der Vorderseite des linken „Schoosses, reichlicher an dem rechten Brusttheil und der „Oberseite des rechten Aermels zerstreute, hirsekorn- oder „stecknadelkopfgrosse, runde, braunrothe, fest an der Wolle „des Tuches haftende Flecken bemerken, deren Beschaffen„heit mit dem Aussehen auf Tuch eingetrockneter Blut„tropfen vollkommen übereinstimmte."

„Der speciellen Darlegung der Ergebnisse, welche die „genaue, mikroskopische und chemische Prüfung der be„schriebenen Flecken auf Blut geliefert hat, müssen wir „folgende Bemerkungen vorausschicken. Bei der ausser„ordentlichen Kleinheit der grossen Mehrzahl der Flecken „und besonders derjenigen, bei welchen das äussere An-

„sehen und die übrigen Umstände mit einiger Wahrschein-„lichkeit auf Blut schliessen liessen, ferner bei dem uns ge-„stellten Ansuchen, bei dem Verbrauch der vorhandenen „Spuren zur Untersuchung die möglichste Sparsamkeit zu „beobachten, kam es darauf an, anstatt uns einer mög-„lichst grossen Vielseitigkeit in der Anwendung der zahl-„reichen, zum grossen Theil zweideutigen, unsicheren oder „selbst irrigen *Prüfungsmethoden*, welche von verschiedenen „Seiten empfohlen worden sind, und früher wirklich durch „ihre Summirung den gesuchten Beweis liefern mussten, zu „befleissigen, das sparsame Material einer geringen aber „sorgfältig ausgewählten Zahl entscheidender Proben zu „unterwerfen. Die Zahl derjenigen Prüfungsmethoden, „welche auch bei minutiösen Quantitäten verfügbaren Ma-„terials mit voller Sicherheit ein unanfechtbares positives „oder negatives Resultat erwarten lassen, ist keine grosse, „und unter allen, welche bis vor Kurzem ausschliesslich „angewendet wurden, ist kaum eine einzige, welche diesen „Anforderungen mit aller Strenge entspricht. Anstatt uns „auf eine ausführliche Kritik der im vorliegenden Falle als „unbrauchbar erkannten Methoden einzulassen, uns speciell „zu rechtfertigen, warum wir diesen und jenen herkomm-„lichen Weg nicht eingeschlagen, warum wir z. B. nicht „auf gerinnbare Eiweissubstanzen und Eisen geprüft haben, „sei es gestattet, die von uns gewählten Methoden einer „kurzen Werthschätzung zu unterwerfen. Die eine der-„selben besteht in der sorgfältigen mikroskopischen Durch-„musterung der mit Kochsalzlösung, Zuckerlösung, Jodwasser „oder ähnlichen dem fraglichen Object gegenüber indifferen-„ten Flüssigkeit aufgeweichten Flecken. Die Methode ist „alt, aber der Gesichtspunkt dabei neuerdings ein anderer, „die Methode dadurch zuverlässiger geworden. Während „man früher in den so erhaltenen Mischungen sein Augen-„merk ausschliesslich auf die Auffindung mehr oder weniger „unversehrter, durch bestimmte Merkmale diagnosticirbarer „*farbiger* Blutzellen (rother Blutkügelchen) richtete, und sich „dabei wegen der leichten Zerstörbarkeit oder wenigstens „Unkenntlichkeit dieser vergänglichen Gebilde häufig ne-„gativen Resultaten selbst bei notorischen Blutflecken aus-

„gesetzt sah, hat Prof. Virchow neuerdings die Aufmerksamkeit auf die gegen äussere Einflüsse weit resistenteren, „leichter erkennbaren *farblosen* Blutzellen gelenkt, deren „Auffindung bei wirklichen Blutflecken fast nie misslingt, „aus deren Gegenwart, unter Berücksichtigung gewisser „zum Theil leicht controlirbarer Momente, mit grösster „Wahrscheinlichkeit oder, bei gleichzeitig positiven Resul-„taten der in folgendem zu besprechenden Probe, mit „voller Gewissheit die Blutnatur der Flecken erschlossen „werden kann. Jene zu berücksichtigende Momente werden „unten bei dem einschlägigen Theil unserer Untersuchung „zur Sprache kommen. Die zweite unstreitig ihrer Sicher-„heit und allgemeinen Anwendbarkeit wegen vor allen „übrigen den Vorzug verdienende Methode besteht in der „Darstellung gewisser charakteristischer ausschliesslich dem „Blute angehöriger farbiger Krystalle, der sogenannten „*Häminkrystalle* aus den zu prüfenden Flecken. Kurze Zeit „nach der vor wenigen Jahren erfolgten Entdeckung dieser „Krystalle wurde von verschiedenen Autoritäten ihre hohe „Wichtigkeit in forensischer Beziehung erkannt, mehrfach „modificirte Methoden des Blutnachweises auf sie begrün-„det, und mit umständlicher Gewissenhaftigkeit die Sicher-„heit und Tragweite derselben festgestellt. Es genüge hier, „gestützt auf zahlreiche fremde und eigene Erfahrungen „den Satz auszusprechen, dass, wo wegen zu geringer Grösse „der verdächtigen Flecken alle anderen Proben versagen, „die Häminprobe noch sichere Antwort liefert, dass sie ihre „Schärfe noch bewährt, auch wenn die zu prüfenden Flecken „zehn Jahre alt und unter den ungünstigsten Verhältnissen „aufbewahrt worden sind. Dass unter letzteren nicht auch „Feuer und Aufbewahrung in Wasser oder Jauche*) ver-„standen werden darf, versteht sich bei der Natur des Blutes „und derjenigen organischen Elemente desselben, welche „die Krystalle liefern, von selbst. Jedenfalls konnte im

*) Bezieht sich auf den einen Hammer, der nach dem wahrscheinlich damit verübten blutigen Verbrechen längere Zeit in einer Düngergrube gelegen hatte, ausserdem auch abgewaschen und auf einem Ofen getrocknet worden war.

„vorliegenden Falle nur von dieser Methode allein ein ent-
„scheidendes Ergebniss erwartet werden. Durften wir aber
„auch hoffen, dem Gericht die zunächst an uns gestellte
„Frage, ob die fraglichen Flecken aus Blut bestehen oder
„nicht, mit einem unbedingten Ja oder Nein beantworten
„zu können, so steht es doch bei Weitem schlechter mit
„der Beantwortbarkeit der zweiten daran sich knüpfenden
„Frage, ob das eventuell nachgewiesene Blut *Menschen-*
„oder *Thierblut* sei. Es ist diess eine Frage, welche über-
„haupt nur unter ganz bestimmten Bedingungen beantwort-
„bar ist, unter Bedingungen, welche in gerichtlichen Fällen
„fast niemals erfüllt sind. Kann man auch an ganz frischem
„flüssigen Blut mit Leichtigkeit an der Gestalt und Grösse
„der farbigen Zellen das Blut des Menschen von dem der
„Thiere, schwieriger schon z. B. das Blut von verschiede-
„nen Säugethieren unter einander unterscheiden, kann man
„ferner auch an eingetrocknetem Blute unter günstigen
„Verhältnissen das Blut der niederen Wirbelthiere, Vögel,
„Fische und Amphibien, von denen der höheren Wirbel-
„thiere, Säugethiere und Menschen an den bei ersteren Thier-
„klassen vorhandenen und zuweilen aus trocknem Blute
„noch darstellbaren *Kernen* der Blutzellen unterscheiden, so
„ist es doch in neunundneunzig unter hundert Fällen ein
„Ding der absoluten Unmöglichkeit, in trocknen Flecken
„Menschenblut von Säugethierblut zu unterscheiden. Man
„hat für die Unterscheidung zwei Methoden empfohlen.
„Erstens soll man den auf Behandlung mit Schwefelsäure
„zum Vorschein kommenden *Blutgeruch*, welcher bei vielen
„Thieren specifisch (meist mit dem Geruch der Hautaus-
„dünstung übereinstimmend) ist, prüfen. Das ist eine Probe,
„welche feinen Nasen wohl bei eingetrockneten grossen und
„nicht zu alten Blutmassen gelingt, deren Werth aber bei
„kleinen und alten Blutspuren vollkommen Null ist, abge-
„sehen davon, dass es auch bei erfolgreichen Proben der Art
„doch sehr misslich ja leichtsinnig sein möchte, sich in
„Criminalfällen, wo es sich um Schuld oder Unschuld, viel-
„leicht Leben und Ehre eines Angeklagten handelt, auf die
„Aussagen eines so unsicheren, subjectiven Täuschungen
„leicht zugänglichen Sinnesorganes, wie das Geruchsorgan

„ist, unbedingt zu verlassen. In unserem Falle, wo es sich „um Spuren von Blut handelt, konnte nicht daran gedacht „werden, eine solche Prüfung auch nur zu versuchen. „Zweitens hat C. Schmidt in Dorpat vor einiger Zeit an- „gegeben, man könne auch an getrocknetem Blute durch „sorgfältige Messung der wieder sichtbar gemachten Blut- „zellen Menschen- und Säugethierblut unterscheiden. So „bedeutend der wissenschaftliche Werth der betreffenden „Untersuchungen C. Schmidt's ist, so wird doch kaum „ein Physiolog der Meinung sein, dass an einem auf Zeug, „Holz oder Eisen eingetrockneten Bluttropfen diese Unter- „suchung anwendbar sei und zur Begründung eines irgend „sicheren Urtheils in Criminalfällen führen könne. Haben „Einzelne, auf die Autorität Schmidt's gestützt, derglei- „chen Messungen ausgeführt und auf dieselben Schlüsse ge- „gründet, so kann man zweifeln, ob ihnen die mit derartigen „Untersuchungen verbundenen Schwierigkeiten genügend be- „kannt gewesen. Nur beiläufig wollen wir bemerken, dass sehr „feine und zuverlässige Mikrometervorrichtungen an den „Mikroskopen zur Ausführung brauchbarer Blutkörperchen- „messungen überhaupt und eine sehr bedeutende Anzahl „von Einzelmessungen im gegebenen Fall, um aus ihnen mit „einiger Berechtigung eine Durchschnittszahl berechnen zu „können, erforderlich sind. Zur Begründung unseres Ur- „theils dienen neben einer Berufung auf die Aussprüche „von Autoritäten ersten Ranges, wie R. Virchow (Archiv „f. pathol. Anat. Bd. XII, p. 335) oder E. Brücke (Wiener „med. Wochenschr. 1857. Nr. 23) folgende Bemerkungen. „C. Schmidt hat durch die sorgfältigsten Messungen er- „wiesen, dass wenn man Blut in einer sehr dünnen Schicht „auf einer glatten Fläche, wie einer Glasplatte, schnell ein- „trocknet, die Blutkörperchen darauf zu flachen runden „Scheiben auftrocknen, deren Durchmesser äusserst wenig „von dem mittleren Durchmesser der betreffenden frischen „Blutkörperchen differirt, dass ferner die so getrockneten „Blutkörperchen verschiedener Säugethierespecies constante „mittlere Grössedifferenzen zeigen. Um einen Begriff von „der Kleinheit dieser Differenzen und der Grösse der „Schwankungen in Einzelfällen zu geben, führen wir an,

„dass die so getrockneten Blutscheiben des Menschen einen „mittleren Durchmesser von 0,0077 Millimeter (0,0074 bis „0,0080 Mm.), die des Hundes einen Durchmesser von „0,0070 Mm., die des Schweines von 0,0062 Mm., die des „Rindes von 0,0058 Mm., die des Pferdes von 0,0057 Mm., die „des Schafes von 0,0045 Mm. haben. Sehen wir nun davon ab, „dass es selbst für geübte Mikroskopiker keine leichte Auf-„gabe ist, Durchmesserdifferenzen, die sich grösstentheils „nur in den Zehntausendtheilen eines Millimeters bewegen, „sicher festzustellen, geben wir zu, dass die extremen Dif-„ferenzen von frischen Menschen- und Schafblutkörperchen, „sogar verhältnissmässig leicht zu ermitteln sind, so gelten „doch eben diese Messungen nur für den Fall, dass man „zu Scheiben aufgetrocknete und nach dem Auftrocknen „keinem verändernden Einflusse unterworfene Blutkör-„perchen vor sich hat. Diese Bedingungen sind aber in „Fällen, wie sie der Beurtheilung des Gerichtsexperten „vorliegen, wohl so ausserordentlich selten erfüllt, dass ein „solcher Fall, wenn er sich einmal ereignete, als grösste „Merkwürdigkeit aufzufassen wäre. Wer nur einigermaassen „mit der Untersuchung von Blutflecken vertraut ist, weiss, „dass Blut sehr selten so auftrocknet und das getrocknete „so sich erhält, dass man überhaupt durch künstliche Auf-„weichung noch farbige Blutkörperchen, welche noch als „solche erkennbar sind, sichtbar machen kann, dass aber „diese Blutkörperchen in so mannigfachen verzerrten For-„men erscheinen, dass an eine diagnostische Messung gar „nicht zu denken ist, es vielmehr als eine unverantwort-„liche Gewissenslosigkeit zu bezeichnen wäre, wollte ein „Mikroskopiker auf solche Messungen einen Entscheidungs-„grund für das richterliche Urtheil basiren.

„Wir haben geglaubt, diese ausführliche Erörterung „nicht ersparen zu können, um den Ausfall einer Antwort „auf die betreffende wichtige Frage in unserem Gutachten, „ja sogar die Unterlassung darauf bezüglicher Untersuchun-„gen nicht als Nachlässigkeit oder Unkenntniss der Fein-„heiten der forensischen Medicin erscheinen zu lassen.

„Endlich müssen wir noch einige Worte über die von „uns getroffene Auswahl der zur Untersuchung verwendeten

„Flecke, und insbesondere über den Einfluss der eigen-
„thümlichen Verhältnisse, unter welchen der sub 6 be-
„zeichnete Hammerkopf sich befunden, auf die Leistungs-
„fähigkeit der ihn betreffenden Prüfung vorausschicken.
„Wir haben mit thunlichster Schonung des Materials eines-
„theils mehrere der am Rock befindlichen Flecke von ver-
„schiedenen Stellen, andererseits von der Schmiege zwei
„der längeren, ausgezogenen und mehrere der kleinen run-
„den Tüpfelchen der Prüfung unterworfen. An eine er-
„folgreiche Prüfung des bezeichneten Hammers dagegen
„war kaum noch zu denken, im Angesicht der uns mitge-
„theilten Thatsache, dass derselbe in der Düngergrube und
„zwar in der Nässe aufgefunden, darauf aber, wenn auch
„nur „leicht", abgewaschen, und endlich gar einige Minuten
„lang der Ofenhitze zum Behuf des Trocknens ausgesetzt
„gewesen war. Es hätten zur absichtlichen sicheren Ver-
„tilgung von Blutflecken, zumal von frischen, kaum noch
„trocknen Blutflecken, wie diess im vorliegenden Fall ge-
„muthmaasst werden darf, keine geeigneteren Veranstal-
„tungen getroffen werden können. Schon ein kurzes
„Verweilen in einer so stark alkalischen Flüssigkeit, wie
„die des Düngers unter allen Umständen ist, muss nicht
„allein eine, noch dazu an Metall haftende, Blutspur unfehl-
„bar erweichen und dadurch ablösen, sondern auch alle
„Elemente des Blutes, auf welche eine Diagnose desselben
„sich gründen kann, sowohl die vergänglichen Formbe-
„standtheile als die chemischen Stoffe, vollständig zer-
„stören. Die Zeit, welche dazu erforderlich ist*), lässt sich
„genau nicht angeben, da sie wechseln wird mit der Menge
„des anhaftenden Blutes, mit dem Grade der Cohärenz der
„aufgetrockneten Massen, mit der Stärke der Reaction des
„Düngers, mit dem Grad der Nässe u. s. w.; so viel darf
„aber mit Bestimmtheit ausgesprochen werden, dass nach
„tagelangem Verweilen in solcher Flüssigkeit wohl auch
„liniendicke Schichten aufgetrockneten Blutes zerstört und
„unnachweisbar geworden sein müssten. Hätte nun aber
„auch in vorliegendem Fall eine Blutspur mit besonderer

*) Bezieht sich auf eine vom Gericht gestellte Frage.

„Hartnäckigkeit der Zerstörung durch die Jauche wider-„standen, so wäre sie doch unzweifelhaft durch die Nässe „allein in so aufgeweichten Zustand versetzt worden, dass „sie durch Abspülen mit Wasser vollständig hätte entfernt „werden müssen, und hätte ein Theilchen auch dann noch „getrotzt, so wäre es der Einwirkung der Hitze unterlegen. „Kurz, auch bei den möglichst günstigen Voraussetzungen „war an die Erhaltung einer vier Tage vor der Auffindung „an den Hammer gebrachten Blutspur nicht zu denken, „und daher auch von der Untersuchung der oben beschrie-„benen äusserlich einem Blutfleck gleichenden Spur an der „Seitenfläche des Hammers kein Ergebniss zu erwarten. „Hieraus folgt von selbst, dass wenn auf der einen Seite „ein positives Resultat der Untersuchung nicht zu gewärti-„gen war, auf der anderen Seite die constatirte Abwesen-„heit von Blut auf dem Hammer nicht die mindeste Bürg-„schaft leistet, dass nicht vorher grosse Blutmengen an „demselben vorhanden gewesen. Was die an uns gestellte „Nebenfrage betrifft, ob sich aus dem dermaligen Zustand „des Hammers ein Schluss auf die Dauer seines Verweilens „im Dünger machen lasse, so lässt sich nur so viel aussagen, „dass die verhältnissmässig geringe Berostung des Hammers „und die hauptsächliche Beschränkung des Rostes auf die „rauhen Stellen desselben nicht annehmen lassen, dass der-„selbe Monate oder noch länger im Dünger verweilt habe. „Eine genauere Begränzung der Zeit auf Tage ist nicht „möglich.

„Nach diesen nothwendigen Vorerörterungen gehen wir „nun zur Darlegung der Ergebnisse unserer mikroskopisch-„chemischen Untersuchung der fraglichen Flecke über.

A. Untersuchung der auf der Schmiege vorhandenen Flecken.

„a. Auf einen der auf der Unterseite des längeren „einschlagbaren Schmiegenarmes befindlichen langausgezo-„genen dunkelkirschrothen Fleck wurde ein Tropfen einer „mässig concentrirten Kochsalzlösung gebracht und einige „Zeit ruhig damit in Berührung gelassen, wobei der rothe „Flecken sichtlich erblasste und dafür die überstehende

„Flüssigkeit eine deutliche röthliche Färbung annahm. „Hierauf wurde die Flüssigkeit mit einem sorgfältig gerei- „nigten Glasstäbchen und nach vorherigem Umrühren auf „der Schmiege möglichst vollständig auf die Objectplatte „des Mikroskops gebracht, dazu die durch leises Schaben „der befeuchteten Schmiegenstelle mit einem reinen Messer „gewonnene Masse gefügt und nun das Präparat einer ge- „nauen Durchmusterung unterworfen. Es zeigten sich in „demselben zahlreiche, unregelmässig begrenzte, kleinere „und grössere dünne Schichten des Holzzellgewebes, offen- „bar durch das oberflächliche Schaben von der Schmiege „abgeschält. Auf diesen fanden sich in nicht geringer An- „zahl kleine runde oder länglich verzerrte, scharfcontourirte „Scheiben, auf deren jeder eine zweite innere, der äusseren „concentrisch verlaufende, vollständig in sich geschlossene „oder auf einer Seite deutlich hervortretende Contour be- „merkbar war. Diese Scheiben stimmten in ihrem Aus- „sehen und ihrer Grösse so vollständig mit *aufgetrockneten* „*farbigen Blutkörperchen von Menschen oder Säugethieren* überein, „dass an ihrer Identität mit solchen kein Zweifel aufkom- „men konnte. Die Ueberzeugung von dieser Identität wurde „durch den Umstand befestigt, dass an dem unter b. zu be- „sprechenden, mit Essigsäure behandelten, sonst entsprechen- „den Probeobject diese Körperchen nicht wahrnehmbar wa- „ren. Ein weiteres mikrochemisches Reagiren auf dieselben „war ihrer geringen Anzahl wegen nicht mit irgend welcher „Zuverlässigkeit ausführbar, aber auch durchaus nicht un- „entbehrlich zur Constatirung der ausgesprochenen Deutung. „*Farblose Blutkörperchen* konnten bei der speciellsten Durch- „musterung in diesem Präparat nicht mit Sicherheit aufge- „funden werden, ein negatives Resultat, welches erstens „bei der dichten Anhäufung von kleinen blassen Holzpar- „tikelchen in allen Grössen und Formen in dem Präparat „nicht auffallen kann, zweitens aber auch bei dem positi- „ven Auffinden farbiger Blutzellen nicht in Betracht kommt. „Zweifelhafte Körperchen, welche möglicherweise oder so- „gar mit grosser Wahrscheinlichkeit als farbige Blutkör- „perchen gedeutet werden konnten, wurden mehrere ge- „funden.

„b. Einer der grösseren langen und mehrere kleine „Flecken von dem genannten Schmiegenarm wurden vor„sichtig mit einem sorgfältig gereinigten Messer auf eine „Glasplatte geschabt, dazu eine kleine Quantität fein ge„pulverten Kochsalzes gebracht, die Masse mit einem Deck„plättchen bedeckt und darauf von concentrirter Essigsäure „mittelst eines Glasstäbchens soviel hinzutreten gelassen, „bis der ganze Raum unter dem Deckplättchen von Flüs„sigkeit gerade erfüllt war. Eine hierauf vorgenommene „vorläufige mikroskopische Betrachtung zeigte zahlreiche „rothe, offenbar von den Rändern aus in Lösung begriffene „unregelmässig begrenzte Flecken, theils frei, theils auf „den ebenfalls zahlreich beigemengten feinen Holzlamellen „haftend; Formelemente, welche wie die unter a. beschrie„nen für Blutkörperchen anzusehen gewesen wären, waren „nicht wahrnehmbar. Es wurde sodann über einer kleinen „Gasflamme die Glasplatte vorsichtig bis nahe zum Kochen „der Flüssigkeit des Präparates erhitzt und damit so lange „fortgefahren, bis dieselbe vollständig verdunstet war, end„lich zu der wieder erkalteten Masse Wasser zufliessen ge„lassen. Die mikroskopische Besichtigung zeigte nun spar„same, aber vollkommen deutliche, charakteristische *dunkel„braunrothe Krystallplättchen von rhombischer Form*, welche auf „den ersten Blick die genaueste Uebereinstimmung mit den „als vollgültige Zeugen für Blut zu betrachtenden *Hämin„krystallen* zeigten. Nach Zusatz von Aetzkalilauge waren „dieselben einige Zeit darauf verschwunden, eine Thatsache, „welche ihre Häminnatur weiter documentirt.

„In Angesicht dieser bestimmten Ergebnisse wurde eine „weitere Prüfung der auf der Schmiege befindlichen Flecken „nicht für nöthig erachtet.

B. Untersuchung der auf dem Rock befindlichen Flecken.

„a. Es wurde auf einen der grösseren auf dem rech„ten Brusttheil des Rockes befindlichen Flecken ein Tropfen „Kochsalzlösung gebracht, derselbe einige Zeit damit in „Berührung gelassen, und dann mit einem Glasstab die „aufgeweichte Masse auf die Objectplatte des Mikroskops „gebracht. Die gewissenhafteste Durchsuchung des Präpa-

„rates liess in demselben unter den zahlreichen röthlichen „und farblosen Massen von allen Grössen und Formen, „welche das Sehfeld erfüllten, nicht ein einziges Gebilde „wahrnehmen, welches mit voller Sicherheit als farbiges „Blutkörperchen hätte gedeutet werden können, wenn auch „sehr zahlreiche zweifelhafte Formbestandtheile, welche mit „grosser Wahrscheinlichkeit für verschrumpfte Blutkörper- „chen gehalten werden konnten. Dafür wurden drei sphä- „rische, farblose, mattgranulirte Körperchen gefunden, welche „in ihrem Aussehen, Grösse und sonstigem Verhalten so voll- „kommen mit *farblosen Blutkörperchen* übereinstimmten, dass „sie mit Sicherheit als solche aufgefasst werden konnten. „Eines derselben liess auch noch durch seine Hülle einen „runden excentrisch gelegenen Kern genau in der Weise, „wie diess bei vielen jener Blutelemente der Fall ist, hin- „durchschauen. Dass dieselben nicht etwa als Eiter- oder „Schleimkörperchen, welche genau dieselbe Beschaffenheit „haben, gedeutet werden durften, ging mit Sicherheit aus „ihrer Seltenheit hervor. Aus eingetrockneten Eiter- oder „Schleimtropfen, welche durch Beimengung von Blut leicht „roth gefärbt erscheinen können, lassen sich durch Auf- „weichen stets grosse Mengen jener Körperchen darstellen.

„b. Ein zweiter vom linken Rockschoss durch vor- „sichtiges Abschaben auf eine Glasplatte übertragener Fleck „wurde genau in der oben unter A, b beschriebenen Weise „behandelt. Unter dem Mikroskop zeigten sich sodann „ausser unwesentlichen Gebilden, worunter viele Fasern „des Tuches, zahlreiche Gruppen kleiner dunkelbraunrother „eckiger Körnchen und Plättchen von offenbar krystallini- „scher Beschaffenheit, obwohl ihrer Kleinheit und Unregel- „mässigkeit wegen eine genaue Auffassung der Form nicht „möglich war. Da dieselben auf Zusatz von Aetzkalilauge „allmählich verschwanden und stellenweise ihre Auflösung „unter Umwandlung der rothen Farbe in eine grüne direct „gesehen werden konnte, war jeder Zweifel gegen ihre „Auffassung als *Häminkrystalle* beseitigt.

„Es wurde somit auch hier die Anstellung weiterer „Proben als überflüssig erkannt.

C. Untersuchung der an dem Hammerkopf (6) wahrnehmbaren Flecken.

„Wie bereits im Eingang bei Beschreibung des äusse-„ren Ansehens der Flecken bemerkt, konnte an dem Ham-„mer, selbst ohne Berücksichtigung der jede Hoffnung auf „Erfolg vereitelnden Umstände, höchstens von einer nähern „Untersuchung des an der einen Seitenfläche wahrnehm-„baren kleinen kirschrothen, schwach glänzenden Fleckes „die Rede sein. Erinnert man sich aber der oben bespro-„chenen Schicksale des Hammers, so musste man auch für „diesen Fleck die Aussicht auf Ausweisung als Blutflecken „aufgeben oder sich entschliessen, wenn seine Blutnatur „sich ja herausstellen sollte, die bestimmte Vermuthung „auszusprechen, dass dieses Blut erst nachträglich nach dem „Düngeraufenthalt, Abspülen und Trocknen des Hammers „auf irgend eine Weise daran gelangt sein möchte. Alle „übrigen Flecken trugen so unverkennbar, besonders deut-„lich bei Befeuchtung mit Wasser, das Gepräge einfacher „Rostflecken, dass wir von der völlig nutzlosen Unter-„suchung derselben absahen. Jenen einen zweideutigen „Fleck befeuchteten wir mit Salzwasser, worauf sich augen-„blicklich die ursprünglich kirschrothe dunkle Farbe in „entschiedene helle Rostfarbe verwandelte. Die auf eine „Glasplatte übertragene Flüssigkeit zeigte zahllose kleine „rothe Partikelchen ohne bestimmte Form, an denen sich „weder ein optisches noch ein chemisches Merkmal nach-„weisen liess, welches erlaubt hätte, sie als farbige Blut-„körperchen zu betrachten.

„Auf die im Vorstehenden erörterten Ergebnisse unse-„rer Untersuchung gründen wir nach bestem Wissen und „Gewissen den gutachtlichen Ausspruch,

„dass die an der Schmiege und dem Rocke wahrnehm-„baren braunrothen Flecken mit voller Sicherheit als Blut-„flecken zu betrachten sind, ohne dass sich entscheiden „lässt, ob dieselben aus menschlichem oder Thierblut be-„stehen, dass dagegen an den übrigen uns zur Unter-„suchung übergebenen Gegenständen Blutspuren von uns „nicht aufgefunden worden sind.

„Es gründet sich unser Ausspruch in Betreff der Flecken „am Rock und an der Schmiege auf die mit Sicherheit „nachgewiesene Gegenwart theils farbiger, theils farbloser „Blutzellen, und die gelungene Darstellung von Hämin-„krystallen aus der Substanz der Flecken.

„Des Weiteren berechtigt uns die runde oder in feine „Linien ausgezogene, scharf umschriebene Form, sowie die „ausserordentliche Kleinheit der in Rede stehenden Flecken „zu dem bestimmten Ausspruch,

„dass dieselben in keinem Fall durch Anwischen von „Blut an die betreffenden Gegenstände gebracht sein kön-„nen, sondern unzweifelhaft durch Anspritzen*).

„Nur jener eine im Eingang beschriebene, auf der Ober-„seite des einschlagbaren langen Schmiegenarms befindliche „diffuse Fleck kann möglicherweise durch Angreifen der „Schmiege mit blutiger Hand, eben so gut aber auch durch „nachträgliches Angreifen eines vorher an die Schmiege „gespritzten Tropfens entstanden sein.“

Das gewöhnliche chemische Verfahren zur Erkennung von Blut gründet sich bekanntlich auf die Ausziehung der verdächtigen Flecken mit Wasser und die Aufsuchung von Eiweiss in der Lösung durch Erhitzen, Kaliumeisencyanür, Gerbsäure, Millon's Quecksilberreagens u. s. w. Die Methoden, welche auf die Nachweisung einzelner im Blute vorkommender Elemente, wie Stickstoff oder Eisen, gegründet sind, können natürlich nur eine sehr beschränkte Anwendung finden und werden schwerlich in irgend einem Falle ein völlig entscheidendes Resultat geben. Wie leicht aber auch das erstgenannte Verfahren, selbst in Verbindung mit einer oberflächlichen mikroskopischen Untersuchung, zu Täuschungen führen könnte, davon habe ich Gelegenheit gehabt mich in folgendem Falle zu überzeugen.

*) Eine zur Beurtheilung des Falles wichtige Thatsache. Das Gericht hatte mit Bezug darauf die Frage gestellt: auf welche Weise die etwa vorhandenen Blutspuren an die gedachten Gegenstände gebracht worden seien, ob namentlich durch Daranspritzen oder Daranwischen.

Eine im Dorfe Hopfgarten bei Borna in Sachsen (Kreisdirections-Bezirk Leipzig) im Armenhause wohnende Frau wurde, mit schweren Kopfverletzungen, im Walde erschlagen gefunden. Der Leichnam war bei der Auffindung bereits in Verwesung übergegangen. Der Verdacht des Mordes richtete sich auf ein Individuum, welches neben der Ermordeten in dem erwähnten Armenhause wohnte, und mehrere Umstände machten es wahrscheinlich, dass der Mord in diesem Hause selbst oder in dessen unmittelbarer Nähe geschehen und der Leichnam der Ermordeten von da nach der Stelle geschafft worden sei, wo er gefunden wurde. Im Hause selbst, an den Kleidern des Angeschuldigten und an eisernen Werkzeugen (Beilen und Hämmern) in seinem Besitze wurde nach Blutspuren gesucht, aber die sorgfältigste mikroskopisch-chemische Untersuchung der vorgefundenen irgend verdächtigen Flecke liess kein Blut erkennen. Dagegen zeigte sich v o r dem Hause am Boden, längs der Mauer zwischen dieser und dem Wasserabfalle vom niedrigen Dache des Hauses eine rothe Färbung, wie von eingetrocknetem Blute, in einer Ausdehnung von mehreren Fuss Länge und etwa einem halben Fuss oder mehr Breite. Ein Theil der anscheinend stark blutgetränkten Erde war sofort nach der Auffindung von Gerichtswegen abgegraben und zur Untersuchung aufbewahrt worden. Als ich im October v. J. während eines Regens die Stelle besuchte, fand ich noch viel des vermeintlichen Blutes, das eine grössere Lache gebildet zu haben schien. Aber das Ansehen desselben war so frisch und der Geruch so wenig faulig, dass diese Umstände es wenigstens sehr zweifelhaft erscheinen liessen, dass das vermeintliche Blut zu dem im Sommer, mehrere Monate vorher begangenen Morde in Beziehung stehen könne. Die Masse war gallertartig und genau von der Farbe des geronnenen Blutes. Schon einmal früher hatten die Gerichtspersonen ebenfalls bei Regenwetter das vermeintliche Blut von gleichem Ansehen gefunden, während es bei trocknem Wetter nicht auffallend sichtbar gewesen war. Insekten waren von der Masse nicht angezogen worden, während Blut von solchen bekanntlich begierig gesucht wird. Diese Umstände, wenn sie auch

die Möglichkeit nicht ausschlossen, dass die Masse Blut sei oder solches enthalte, liessen mich an ein vegetabilisches Erzeugniss um so mehr denken, als auch ein grüner offenbar vegetabilischer Schleim sich neben dem vermeintlichen Blute fand.

Sowohl die früher aufgehobene als die später von mir selbst entnommene Masse wurden mir zugesendet. Ich erhielt sie im getrockneten Zustande mit einem Theile des Lehmbodens, worauf sie gefunden worden war. Sie sah aus wie Blut, das auf Lehmboden eingetrocknet ist, nur erschien die Farbe etwas mehr kirschroth als braunroth. Ich unterwarf sie zunächst der mikroskopischen Prüfung, nachdem ich sie mit Salzwasser aufgeweicht hatte, um wo möglich Formelemente des Blutes darin zu entdecken. Sie zeigte auf den ersten Blick eine überraschende Aehnlichkeit mit frischem Blut. Da nun aber Blutkörperchen unter den Umständen, welchen die Masse ausgesetzt gewesen war, namentlich durch den Regen, nothwendig hätten zerstört werden müssen, so war es klar, dass die beobachteten runden Körperchen, so gross ihre Aehnlichkeit mit Blutkörperchen war, solche nicht sein konnten. Es mussten Zellen einer Alge sein, als welche sie sich namentlich durch einen granulösen Inhalt charakterisirten, der bei genauerer Betrachtung hervortrat. Mit Essigsäure nach Brücke's Verfahren behandelt, gab denn auch die Masse keine Häminkrystalle. Die Zellen veränderten dabei ihr Ansehen nicht wesentlich, nur nahmen sie eine mehr violette Farbe an; bei Wiederholung aber der Behandlung mit Essigsäure verschwand diese und die Zellen vergrösserten ihr Volum. Herr Prof. Mettenius, welchem ich den Fall mittheilte, bestimmte die Alge als *Porphyridium cruentum Nägeli, syn. Palmella cruenta Ag.* und setzte mich durch Exemplare von andern Fundorten in den Stand, von der vollständigen Identität des vermeintlichen Blutes mit dieser Alge mich zu überzeugen. In den botanischen Werken wird auf die Aehnlichkeit des *Porphyridium cruentum* mit geronnenem Blute hingewiesen, worauf sich auch ihr Name bezieht. Es scheint aber, dass sie bei Untersuchungen auf Blut in forensischen Fällen niemals in Betracht gekommen ist. Sie verdient in-

dessen die Beachtung dabei in hohem Grade, denn nicht allein ihr Ansehen ist dem des Blutes ähnlich, sondern auch ihr chemisches Verhalten zeigt eine gewisse Uebereinstimmung mit dem des Blutes, welche möglicherweise zu Missgriffen führen könnte.

Was zunächst die mikroskopische Aehnlichkeit betrifft, so ist es allerdings nur der erste Anblick, welcher täuschen kann; bei Vergleichung der Zellen der Alge mit Blutkörperchen erkennt man sogleich bedeutende Verschiedenheiten. Ein Hauptunterschied ist der, dass die Algenzellen kuglig, nicht scheibenförmig sind wie die Blutkörperchen; ferner werden erstere durch Wasser nicht verändert, während die Blutkörperchen dadurch in ihrer Form sich ändern. Die Grösse der Algenzellen ist nicht immer gleich, meist habe ich die getrockneten und wieder aufgeweichten Zellen eben so gross oder etwas kleiner als menschliche Blutzellen gefunden. Die Farbe der Zellen des *Porphyridium* erscheint meist violettröthlich, doch habe ich sie mehrmals, besonders wenn sie mit Wasser in Berührung gewesen waren, gelblich, nahe von der Farbe der Blutkörperchen, endlich aber auch fast farblos gefunden. Meist erscheinen sie schärfer und dunkler contourirt als die Blutzellen und blass granulirt. Am ähnlichsten erscheinen sie Blutzellen, wenn ihr Inhalt sich etwas von der Zellmembran zurückgezogen hat, wo oft — sogar nach dem Urtheile eines geübten Physiologen — täuschend das Bild der centralen Depression der Blutzellen entsteht; aber selbst in diesem Zustande unterscheidet sie sehr bestimmt der Umstand von den Blutzellen, dass der freie Raum ganz farblos und durchsichtig, die centrale Kugel aber in der Regel dunkelroth erscheint. Ist ferner dieser Zustand eingetreten, so tritt oft der dunkle Inhalt als compacte Kugel aus der Hülle heraus, die farblos und leer zurückbleibt.

Als die getrocknete Alge von Hopfgarten mit Wasser sowie mit verdünnter Kochsalzlösung übergossen wurde, färbten sich diese Flüssigkeiten röthlich. Die Farbe war zwar mehr rosenroth als die der Flüssigkeit, welche man durch Ausziehen von eingetrocknetem Blut mit kaltem Wasser erhält, im Ganzen aber die Erscheinung der bei Be-

handlung von Blutflecken mit Wasser sehr ähnlich. Getrocknete Exemplare — freilich nur sehr geringe Mengen — gaben mir die rothe Färbung nicht, im Uebrigen aber zeigte der Auszug dieselben Eigenschaften. Es giebt nämlich die Flüssigkeit, welche man durch Ausziehen der Alge mit Wasser erhält, *alle Reactionen einer verdünnten Eiweisslösung, wie man sie durch Ausziehen von getrocknetem Blut mit Wasser erhält.* Beim Erhitzen entfärbt sie sich und wird opalisirend; mit Kaliumeisencyanür, Millon's Reagens, und Gerbsäure giebt sie wesentlich dieselben Reactionen wie ein wässriger Auszug von getrocknetem Blut, der den gleichen Grad der Opalescenz beim Erhitzen annimmt. Aus Mangel an Material habe ich meine Versuche über das chemische Verhalten der Alge nicht weiter ausdehnen können, aber das Angeführte genügt, um zu zeigen, wie wenig sicher die Grundlage ist, auf welcher die gewöhnlichen Untersuchungsweisen von vermeintlichen Blutflecken beruhen. *Glücklicherweise macht die Brücke'sche Probe jede andere vollkommen entbehrlich.* Es können Fälle vorkommen, in welchen sie ihre Dienste versagt, in solchen wird aber gewiss auch keine andere zu einem irgend sichern Ergebnisse führen, es sind diess die schon im Eingange angedeuteten Fälle, in welchen das Blut entweder chemische Veränderungen erlitten hat, durch welche der Farbstoff zerstört oder unlöslich geworden ist, oder diejenigen, in welchen es durch Ausziehen mit Wasser seines Farbstoffs völlig beraubt worden ist.

Als der schwierigste Fall bei Untersuchungen auf Blut hat immer und mit Recht der gegolten, dass mit Blut getränkte Erde zur Untersuchung vorliegt. Bekanntlich nehmen nach H. Rose's Versuchen*) frischgefälltes Eisenoxyd und frischgefällte Thonerde das Blutroth aus seiner wässrigen Lösung auf und selbst gepulverter Thon entzieht einer verdünnten Lösung von Blutroth, nicht aber einer concentrirten, nach längerer Zeit Blutroth. Ebenso nimmt Eisenrost Blutroth auf und verbindet sich damit so, dass es sich durch Wasser nicht wieder ausziehen lässt. Bei Wieder-

*) Dies. Journ. LXII, 513.

holung von Rose's Versuchen über die Absorption des Blutroths durch frischgefälltes Eisenoxyd und Thonerde habe ich gefunden, dass die getrockneten Verbindungen dieser Oxyde mit Blutroth von concentrirter Essigsäure nicht gelöst werden und demnach *keine Häminkrystalle geben.*

Zufolge dieses Verhaltens des Blutroths zu Eisenoxyd und Thonerde sind also Fälle denkbar, in welchen sich aus blutgetränkter Erde durch Wasser kein Blutfarbstoff ausziehen und überhaupt das Blut durch die Brücke'sche Probe nicht nachweisen liesse. Solche Fälle möchten indessen doch nur selten und nur unter ganz besondern Umständen vorkommen. Ich habe sowohl sandigen als thonigen Boden, sowie humusreiche Gartenerde, feucht sowohl als trocken, mit grösseren und geringeren Mengen von Blut getränkt und trocknen lassen. Sie gaben sämmtlich bei Behandlung mit Wasser röthliche oder bräunliche Auszüge, in denen Blutroth leicht durch die Brücke'sche Probe nachgewiesen werden konnte. Ebenso habe ich auf rostigem Eisen eingetrocknetes Blut auch nachdem es mit Wasser wieder aufgeweicht und nochmals auf dem Eisen eingetrocknet war, selbst ohne vorherige Ausziehung mit Wasser, sofort durch die Brücke'sche Probe zweifellos nachweisen können, wenn auch in diesem Falle bei der fast vollkommenen Uebereinstimmung der Farbe des Eisenrostes mit den Häminkrystallen, diese etwas schwerer neben den unregelmässig eckigen Partikelchen des Eisenrostes zu erkennen waren. Wo die Menge des Materials es gestattet, möchte es deshalb immer rathsam sein, dasselbe zunächst mit Wasser auszuziehen und den Auszug zu prüfen, wie es Brücke vorschreibt. Wenn mit Blut getränkte Erde oder Eisenrost wiederholt mit Wasser in Berührung kommen, z. B. von Regen getroffen werden, so mag wohl der Fall eintreten, dass das Blutroth durch Wasser nicht mehr ausgezogen wird. Aber auch in diesem Falle kann die Brücke'sche Probe noch ein entscheidendes Resultat geben, vorausgesetzt, dass die Menge des zur Untersuchung vorliegenden Materials nicht zu gering ist. Rose schlägt vor, in derartigen Fällen die Erde mit Kalilauge auszuziehen und zu versuchen, ob durch den Dichroismus der Lösung,

die bei nicht zu starker Verdünnung im durchfallenden Lichte grün, im auffallenden roth erscheint, Blut erkannt werden könne oder, bei humusreicher Erde, die eine braungefärbte Lösung giebt, die alkalische Lösung mit Chlorwasser zu versetzen, wobei sich bei Anwesenheit von Blutroth weisse Flocken ausscheiden. Ich habe nun gefunden, dass diese Flocken, nach dem Trocknen der Brücke'schen Probe unterworfen, Häminkrystalle oder wenigstens ihnen ähnliche schwarzrothe, fast undurchsichtige Krystalle liefern, die sofort das Blutroth erkennen lassen. Diese Krystalle unterscheiden sich von den gewöhnlichen Häminkrystallen dadurch, dass sie nicht wie diese deutlich rhombische durchsichtige Platten, sondern stäbchenförmige Aggregate von prismatischen Krystallen sind. Sie geben sich als solche sogleich dadurch zu erkennen, dass sie an den Enden oft wie ausgefasert, ja besenförmig erscheinen, so dass die Individuen einzeln sichtbar sind. Die meisten bilden feine Nadeln, an denen aber keine regelmässige Zuspitzung zu erkennen ist. Weil sie nicht blos Plättchen, sondern verhältnissmässig dicke Massen bilden, erscheinen sie undurchsichtig. Aber dieser Umstand bedingt auch, dass eine gleiche Masse der Substanz nicht so zahlreiche Krystalle bildet als das gewöhnliche Hämin. Gegen Kali verhalten sie sich wie das Hämin, d. h. sie werden davon aufgelöst. Dieselben Krystalle bilden sich auch, wenn man nach Berzelius' Vorschrift dargestelltes Blutroth in Kali löst, die Lösung mit Chlorwasser versetzt und die entstehenden weissen Flocken nach Brücke's Methode mit Essigsäure und etwas Chlornatrium behandelt.

In Bezug auf die Brücke'sche Probe will ich schliesslich noch anführen, dass sich dieselbe für die meisten Fälle noch etwas vereinfachen lässt. Bei dem von Brücke angegebenen Verfahren ist immer ein sehr sorgfältiges Durchmustern des mikroskopischen Objects erforderlich, um die vielleicht sparsam vorhandenen Krystalle zu finden. Bringt man, wie Funke und ich es in der oben angeführten Untersuchung gethan haben, das Object mit etwas Chlornatrium auf den Objectträger, bedeckt mit einem Deckplättchen, fügt Essigsäure hinzu, dampft zur Trockne ab

und lässt schliesslich Wasser hinzutreten, so werden ebenfalls die gebildeten Krystalle von der Stelle, wo sie sich zunächst gebildet haben, hinweggespült und sind nicht immer leicht zu finden. Ich bringe deshalb das Object, welches auf seine Fähigkeit, Häminkrystalle zu bilden, untersucht werden soll, sei es eingedampfter Blutauszug, oder etwas von einem vermeintlichen Blutflecken, so weit er sich mit dem Messer abnehmen liess, in fester Form nebst einer Spur Chlornatrium auf den Objectträger, bedecke es mit einem Deckplättchen, lasse einen Tropfen concentrirter Essigsäure mittelst eines Glasstäbchens hinzutreten und bringe den Punkt, wo die feste Substanz liegt, unter das Mikroskop. Ist nichts Krystallinisches wahrzunehmen, so erwärme ich jetzt den Objectträger vorsichtig über einer kleinen Gas- oder Spiritusflamme, so dass keine heftige Bewegung in der Masse eintritt, lasse aber nicht zur Trockne verdampfen, sondern ersetze nöthigenfalls die Flüssigkeit, wenn sie so weit verdampft ist, dass ihre Grenze zu nahe an das Object kommt, und beobachte dann von Zeit zu Zeit nach vorherigem Abkühlen, ob sich Häminkrystalle gebildet haben. Diese finden sich nun ganz nahe der Stelle, wo das Object zwischen den Glasplatten lag, und sind deshalb sehr leicht zu finden. Behandelt man auf diese Weise ein Körnchen von getrocknetem Blut, das kaum noch dem kurzsichtigen oder dem mit der Lupe bewaffneten normalen Auge sichtbar ist, so kann man die Einwirkung der Essigsäure und die Bildung der Häminkrystalle allmählich fortschreiten sehen. Die dunkle Masse entfärbt sich vom Rande her, dieser, indem er immer durchsichtiger und blasser gefärbt wird, erfüllt sich mit kleinen Krystallen, und rings um denselben wimmelt Alles von kleinen rhombischen Plättchen, die je nach ihrer Dicke mehr oder weniger durchsichtig, gelbbräunlich oder röthlichgelb erscheinen. Bei weiterer Erwärmung vermehren und vergrössern sich die Krystalle, während der Kern der Masse, aus welchem sie entstanden, sich entfärbt. Eine 240—250 fache Linearvergrösserung ist die passendste für dergleichen Versuche.

II.

Bemerkungen zu der Frage, ob Ammoniak im Harn enthalten ist.

Von

W. Heintz.

In der Würzburger medicinischen Zeitschrift Bd. 1 und Bd. 2 ist die Frage, die in der Ueberschrift enthalten ist, von Herrn Bamberger und mir in Form eines wissenschaftlichen Streites besprochen worden und dabei von mir der Beweis geführt, dass wirklich gebundenes Ammoniak im Harn enthalten ist. Diess hat Herr Bamberger zwar zuletzt anerkannt, aber doch Bemerkungen über meine Beweisführung gemacht, die ich nicht unerwidert lassen kann. Durch die Ueberschrift aber und die Einleitung zu seiner letzten Notiz hat er mir die Aufnahme meiner Erwiderung in die oben genannte Zeitschrift abgeschnitten und so sehe ich mich genöthigt, einen andern Boden für dieselbe zu suchen.

Um die Frage den Lesern dieser Zeitschrift klar darzulegen, sei es mir gestattet, die letzte Notiz des Herrn Bamberger hier folgen zu lassen, und die Bemerkungen, durch welche ich seine Ansicht schon in meinen in der Würzburger medicinischen Zeitschrift abgedruckten Entgegnungen widerlegt zu haben glaube, oder durch welche ich sie noch ferner zu widerlegen hoffe, in Form von Anmerkungen beizufügen.

Herrn Bamberger's letzte Notiz führt den Titel: *„Schlussbemerkungen über die Frage von dem Ammoniakgehalt des normalen Harns von H. Bamberger"* und lautet:

„Nachdem sowohl mein geehrter Herr Gegner als ich selbst in der genannten Frage wiederholt das Wort ergriffen und ihre Gründe dargelegt haben, dürfte eine weitere Discussion kaum im Interesse unseres Leserkreises sein. Doch will ich mir erlauben, in übersichtlicher und, wie ich mir schmeichle, unpartheiischer Weise die beiderseitigen

Argumente und den augenblicklichen Standpunkt der Frage zu skizziren, hierbei noch dasjenige anfügend, was ich gegen den letzten Aufsatz des Hrn. Prof. Heintz bemerken zu können glaube.

Wiederholte Beobachtungen, wo sich bei wichtigen Krankheitszuständen (so in einem Falle von Pemphigus, in mehreren von M. Brightii u. s. f.) in einem Harne, der rothes Lakmuspapier bläute und sich offenbar nicht in dem gewöhnlichen Zustande von Harnstoffzersetzung befand, Ammoniak entweder in freiem Zustande oder als kohlensaure Verbindung vorfand, so wie die bekannten Angaben von Richardson, dass in normalem Blute freies Ammoniak vorhanden sei, veranlassten mich nochmals, darüber Untersuchungen vorzunehmen, ob sich Ammoniak als normaler Bestandtheil im Harn fände. War diess der Fall, so würde diess nicht nur eine weitere Wahrscheinlichkeit für die Richardson'sche Ansicht gegeben haben, sondern es würde auch die klinische Bedeutung dieses Körpers eine wesentlich andere und zwar geringere geworden sein, während man bis jetzt der Ansicht ist, dass selbst Spuren von Ammoniak sich nur bei wichtigen Störungen im frischen Harne finden.

Doch sind es nur die flüchtigen Ammoniakverbindungen, denen man bisher eine solche pathologische Wichtigkeit beizulegen gewohnt war, wiewohl man möglicherweise hierin Unrecht hat. Demnach waren meine Untersuchungen auch vorzugsweise hierauf berechnet und gaben bezüglich der Gegenwart solcher flüchtiger Ammoniakverbindungen ein total negatives Resultat, welches durch die mir erst später bekannt gewordenen Untersuchungen Planer's über die Harngase bestätigt wurde.

Dass möglicherweise auch nicht flüchtige Ammoniakverbindungen im Harn zugegen sein konnten, war mir hierbei keineswegs entgangen, allein da diese bisher das pathologische Interesse noch in keiner Weise erregt hatten, so hatte ich hierauf nur nebenher Rücksicht genommen und in dieser Beziehung nur einen Versuch vorgenommen, dem ich aber, wie ich diess später auch ausdrücklich erklärte, durchaus keinen entscheidenden Werth beilegte.

Ich kam demnach zu dem Schlusse, dass Ammoniak im normalen Harn auch spurenweise nicht vorhanden sei, und habe hierbei nur den Verstoss begangen, nicht ausdrücklich zu bemerken, dass es sich hierbei blos um freies oder kohlensaures Ammoniak handle, wiewohl ich annehmen konnte, dass diess aus der ganzen Darstellungsweise und der Beschreibung der angewandten Methoden ohnediess hervorging *).

---

*) In seiner ersten Notiz (Würzburger medicinische Zeitschrift Bd. 1, S. 146) sagt Herr Prof. Bamberger, nachdem er nur Versuche angestellt hat, die *flüchtige* Ammoniakverbindungen nachzuweisen im Stande sind: „Durch diese Versuche glaube ich mich mit voller Sicherheit davon überzeugt zu haben, dass Ammoniak im normalen Harn auch nicht einmal spurweise vorhanden sein könne, viel weniger in solcher Menge, wie Neubauer *) es gefunden zu haben behauptet, da die Hämatoxylinprobe noch ein zehnmal geringeres Quantum als Neubauer's Minimum mit voller Sicherheit erkennen lässt. Wie aber, wird man fragen, lässt sich dann Neubauer's Beobachtung, an deren Richtigkeit ich selbst nicht im mindesten zweifle, erklären? Es ist mir im höchsten Grade wahrscheinlich, und ich erinnere hierbei an die anfangs mitgetheilten Erfahrungen mit Platinchlorid, dass der Ammoniakgehalt der Laboratoriumluft diesen Irrthum verschuldet hat. Neubauer machte die quantitative Bestimmung des Ammoniaks im Harn nach der Methode von Schlösing. Hierbei wird bekanntlich der mit Kalkhydrat versetzte Harn neben einer bestimmten Quantität Normalschwefelsäure 48 Stunden oder noch länger unter einer mit Quecksilber abgesperrten Glasglocke stehen gelassen. Der von Ammoniak nicht gesättigte Antheil der Säure wird dann mit Normalkalilauge zurücktitrirt und dadurch die Menge des absorbirten Ammoniaks gefunden. — Es ist nun klar, dass, wenn die Luft des Laboratoriums Ammoniak enthält. und diess wird gewiss immer der Fall sein, auch die Luft unter der Glasglocke trotz der Sperrflüssigkeit davon nicht frei sein kann, und ebenso wenig ist daran zu zweifeln, dass die Säure dasselbe absorbiren wird. Nur in dieser Weise ist es mir erklärlich, wie Neubauer so beträchtliche Mengen Ammoniak im Harn scheinbar finden konnte." — Man sieht, dass Herr Prof. Bamberger durch seine Versuche die aus denen von Neubauer gezogenen Schlüsse widerlegt zu haben glaubt. Letztere Versuche aber sind auf Nachweisung *gebundenen* Ammoniaks gerichtet, während erstere höchstens dazu dienen können, mit den Wasserdämpfen flüchtige Ammoniakverbindungen zu entdecken. Ob daher Herrn Bamberger's Anführung gerechtfertigt ist, „er hätte annehmen können, dass aus seiner ganzen Dar-

---

*) Dies. Journ. LXXXIII, 117.

Hierdurch fühlte sich Hr. Prof. Heintz, der bereits früher diese Frage in entgegengesetztem Sinne beantwortet hatte, zu einer Entgegnung veranlasst, in der er den Beweis führte, dass aus normalem Harn durch Fällen mit Platinchlorid ein ammoniakhaltiger Niederschlag gewonnen werden könne, nach einer Methode, welche die von mir angeführte Möglichkeit, das Ammoniak könne hierbei aus der Luft aufgenommen werden, mindestens nur in höchst beschränktem Maasse zuliess. Ich replicirte hiergegen, dass gegen die volle Beweiskraft dieses Versuchs doch noch zwei Bedenken erhoben werden könnten, nämlich zunächst die nicht völlige Ausschliessung der ammoniakhaltigen Atmosphäre, dann aber besonders die Möglichkeit, dass der Ammoniak entwickelnde Platinniederschlag nicht durch Ammoniak als solches, sondern durch eines der sogenannten substituirten Ammoniake erzeugt sein konnte. Diese beiden Bedenken hat nun Herr Prof. Heintz, wie ich gern und bereitwillig gestehe, vollständig beseitigt; die Menge des erhaltenen Niederschlags beweist zur Genüge, dass es sich hier nicht blos um Aufnahme einer Spur Ammoniak aus der Luft handeln könne, sowie andererseits die Berechnung des Platingehalts des Niederschlags nach Abrechnung des dem Kalium zukommenden Antheils nur zu Ammoniak als solchem und nicht zu einem der bekannten substituirten Ammoniake passt.

Hiermit wäre wohl die Hauptfrage endgültig entschieden: freies oder kohlensaures Ammoniak findet sich in normalem Harne durchaus nicht, und wird daher wie bisher immer als eine höchst wichtige pathologische Erscheinung zu betrachten sein, dagegen findet sich im normalen Harne Ammoniak in Form einer nicht flüchtigen und bei der Siedhitze des Wassers nicht zersetzbaren Verbindung. Interessant wäre es, zu erfahren, mit welcher Säure dasselbe verbunden ist, und von noch grösserem Interesse, die Entstehungsweise desselben kennen zu lernen. In semiotischer

stellungsweise hervorginge, dass es sich bei seinen Versuchen nur um freies oder kohlensaures Ammoniak gehandelt habe", überlasse ich getrost der Beurtheilung der Leser.

und pathologischer Beziehung dagegen scheint die Sache von keiner Bedeutung zu sein.

Allein noch eine andere Frage kam bei dieser Gelegenheit zur Sprache, die gleichfalls in mehrfacher Beziehung von Interesse ist, eine Frage, bezüglich welcher ich mich mit meinem geehrten Herrn Gegner nicht so leicht zu einigen im Stande bin, wie in der eben besprochenen. Derselbe hat mir nämlich den Vorwurf gemacht, ich habe in dem sauer reagirenden Destillat nach freiem Ammoniak gesucht, was doch nach chemischen Gesetzen unmöglich sei. Ich erwiderte, die Ursache der sauren Reaction sei noch lange nicht genügend bekannt, eine freie Säure sei nicht nachgewiesen, saures phosphorsaures Natron allein könne nicht die Ursache sein, weil normaler Harn ein saures Destillat liefere, es sei daher wohl möglich, dass Körper im Harn vorkommen, die, ohne Säuren zu sein, doch auf Lakmuspapier eine ähnliche Wirkung haben. Ich erwähnte als Beweis, dass es von der allgemeinen Regel der Reaction auf Pflanzenfarbstoffe auch Ausnahmen gebe*), das Jedem bekannte Factum, dass die Borsäure Curcumapapier bräunt**), ich könnte noch hinzufügen, dass es Körper giebt, die sich ganz wie Säuren verhalten, indem sie Basen sättigen und doch auf blaues Lakmuspapier nicht reagiren, wie z. B. das Cumarin***). Ich erwähnte ferner, dass Harne, die gleichzeitig auf rothes und blaues Lakmuspapier reagiren, unter pathologischen Verhältnissen nicht selten vorkommen, dass man auch bei normalem Harn, durch vorsichtiges Zusetzen von Ammoniak, dasselbe erzielen könne, und dass, wenn

*) Von der Regel, dass Lakmuspapier röthende, von Schwermetallen freie Lösungen freie Säure enthalten, ist noch keine Ausnahme bekannt.

**) Der Process, der bei der Bräunung des Curcumapapiers durch Alkalien und Borsäure stattfindet, ist in seinem Wesen noch viel zu wenig bekannt, als dass es erlaubt wäre, denselben mit dem bei der Lakmusfärbung eintretenden zu vergleichen.

***) Aus meiner Deduction folgt, dass es Körper geben kann, die Verbindungen mit Basen eingehen und doch Lakmuspapier nicht röthen. Diess wird stets eintreten, wenn jene Körper schwächere Säuren sind, als der Lakmusfarbstoff. Herr Bamberger kann also diese Thatsache nicht als Beweis gegen meine Ansicht aufstellen.

man einen solchen Harn destillire, dann freies Ammoniak übergehe.

Hiergegen hat nun Herr Prof. Heintz in dem vorstehenden Aufsatz neuerdings remonstrirt*). Er beharrt darauf,

*) Meine Bemerkung, gegen welche sich Hr. Bamberger hier wendet, lautet: „In Betreff der ersten Behauptung sagt Herr Prof. Bamberger, dass freies Ammoniak in sauren Flüssigkeiten enthalten sein könne, sei ein Factum, das über allen Zweifel erhaben sei, und belegt diess durch den Versuch, dass durch Kochen eines bis zur genau neutralen Reaction mit Ammoniak versetzten Harns Dämpfe entwickelt werden, welche Hämatoxylin sofort intensiv färben. Diess letztere ist wirklich ein Factum und den Chemikern längst bekannt. Dessenungeachtet ist der Schluss, dieses abdestillirte Ammoniak sei im Harn im freien Zustande enthalten, nicht richtig. Kann man behaupten, dass, weil durch Kochhitze, ja selbst schon durch verminderten Luftdruck ein Theil des Kohlensäuregehalts des sauren kohlensauren Natrons ausgetrieben werden kann, dieser Theil desselben in dem Salze nicht chemisch gebunden sei? Oder ist die Annahme gerechtfertigt, dass, weil die alkalisch reagirende Lösung des sogenannten Phosphorsalzes in der Kochhitze selbst so viel Ammoniak ausgiebt, dass sie sauer wird, dieses Ammoniak darin im freien Zustande enthalten sei? — Gewiss nicht! Die erhöhte Spannkraft der Dämpfe ist es, welche bei höherer Temperatur die chemische Anziehung überwindet. Denn erst bei höherer Temperatur wird das bei niederer chemisch gebundene Ammoniak frei.

So verhält es sich nun gerade mit dem Harn. Es ist darin saures phosphorsaures Natron enthalten, das, wenn es mit Ammoniak gesättigt wird, in phosphorsaures Ammoniak-Natron übergeht, welches natürlich beim Kochen in saures phosphorsaures Natron und Ammoniak zerlegt wird. Das Destillat enthält in der That freies Ammoniak, welches auf Annäherung eines mit Salzsäure benetzten Glasstabes Bildung weisser Nebel veranlasst, welches rothes Lakmuspapier blau, Hämatoxylinlösung schön violettroth färbt. Der Rückstand in der Retorte reagirt sauer, hält aber immer noch Ammoniak zurück. Es verhält sich solcher Harn genau wie eine verdünnte, bis zu neutraler Reaction mit Säure versetzte Lösung von Phosphorsalz. Der Umstand, dass normaler saurer Harn, der Ammoniakverbindungen enthält, gekocht werden kann, ohne dass Ammoniak in den Dämpfen enthalten ist, beruht darauf, dass wenn die saure Reaction einen gewissen Grad erreicht hat, die chemische Verwandtschaft der Expansivkraft des Ammoniaks das Gleichgewicht hält.

Demgemäss ist es mir auch neuerdings vorgekommen, dass bei der Destillation nicht sehr sauer reagirenden frischen Harns das erste Destillat sowohl Lakmuspapier bläute, als Hämatoxylin schön violett-

eine Substanz, die blaues Lakmuspapier röthe, müsse eine Säure sein. Ich kann hiergegen nur erwidern, dass, wenn einmal von einer Regel auch nur eine Ausnahme verstattet ist, eine zweite nicht *a priori* als undenkbar erklärt werden

---

roth färbte. Ebenso beobachtete ich einmal genau neutrale Reaction des Destillats eines Harns. Es ist wohl zu merken, dass bei diesen Versuchen der Apparat zuerst durch destillirtes Wasser ausgekocht werden muss, bis das Destillat keine Spur von Ammoniakreaction zeigt. In der That wird man anfänglich oft solche Reaction erhalten. Man wendet als Destillirgefäss am besten einen geräumigen Kolben mit langem Halse an, um das Ueberspritzen zu vermeiden. Ich kann die Bemerkung nicht unterdrücken, dass seitdem ich den Versuch in dieser Weise auszuführen begonnen habe, ich kein saures Harndestillat mehr erzielt habe. Damit will ich nicht behaupten, dass es immer so sein müsse.

Leider scheint Herr Prof. Bamberger das Destillat seines mit Ammoniak neutralisirten Harns nicht mit Lakmuspapier geprüft zu haben. Denn er will durch das Resultat seines Versuchs meine Behauptung widerlegen, die lautet: „Eine saure Flüssigkeit färbt Hämatoxylinlösung nicht, selbst wenn darin Ammoniak vorhanden ist", welche nur dann dadurch widerlegt wäre, wenn er die saure Reaction seines Destillats nachgewiesen hätte. Hätte er diese Prüfung nicht versäumt, so würde er alkalische Reaction gefunden haben und nicht haben glauben können, jene Behauptung widerlegt zu haben.

Der Ansicht aber, es könnten im Harn Stoffe enthalten sein, die nicht Säuren sind, und doch blaues Lakmuspapier röthen, muss ich entschieden entgegentreten. Denn da die Rothfärbung des blauen Lakmuspapiers darauf beruht, dass die blaue Verbindung des rothen Lakmusfarbstoffs mit Alkali durch eine stärkere Säure zersetzt wird, die jene schwächere Säure, den Lakmusfarbstoff, frei macht, sich aber mit dem Alkali verbindet, so muss eine Lakmuspapier roth färbende Flüssigkeit freie Säure (d. h. Säure, die gar nicht oder zum Theil durch Basis gesättigt ist), und zwar eine stärkere freie Säure enthalten, als der rothe Lakmusfarbstoff ist. Jede freie Säure aber, die so stark ist, dass sie dem blauen Lakmusfarbstoff die Basis entziehen kann, bindet Ammoniak wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck. Bei höherer Temperatur und niederem Druck kann freilich diese Verbindung durch die Expansivkraft des Ammoniaks aufgehoben werden, und so kann aus der neutralen Flüssigkeit Ammoniak frei, die Flüssigkeit selbst aber sauer werden.

Demnach muss ich der Behauptung, der Harn könne sauer reagiren und doch freies Ammoniak enthalten, noch einmal entschieden widersprechen. Wohl aber kann eine Flüssigkeit neutral und selbst sauer reagiren und in der Kochhitze doch Ammoniak abdunsten.

kann*). Ferner sagt Herr Prof. Heintz, ich habe „durch den Versuch, dass durch Kochen eines bis zur *genau neutralen***) Reaction mit Ammoniak versetzten Harns Dämpfe

*) Siehe pag. 28, Anm. 1 und 2.

**) An dieser Stelle bediene ich mich des Ausdrucks „genau neutrale Reaction" nach meiner Meinung mit vollem Recht, da solche Flüssigkeiten, die scheinbar beide Reactionen zugleich hervorbringen, nicht genauer neutral gemacht werden können. Für sie ist diess der genaueste Neutralitätspunkt, eine Ansicht, die schon früher E. du Bois-Reymond*) ausgesprochen hat.

Wie aber deshalb, weil ich eine Flüssigkeit von solcher Beschaffenheit genau neutral nenne, Hr. Bamberger aber nicht, meine ganze Beweisführung fallen soll, ist mir durchaus ein Räthsel. Denn wenn selbst aus einer rothes Lakmuspapier nicht bläuenden, blaues aber stark röthenden Flüssigkeit in der Kochhitze Ammoniak abdunsten kann, so ist es irrationell, aus dem Umstande, dass bei Destillation einer schwach sauer reagirenden Flüssigkeit Ammoniak übergeht, zu schliessen, es sei *freies* Ammoniak darin, und dieser Schluss ist es, den ich in meiner Notiz bekämpfe.

Herrn Bamberger scheint übrigens unbekannt zu sein, dass solche Flüssigkeiten, die gleichzeitig blaues Lakmuspapier zu röthen und rothes zu bläuen scheinen, auf beiden Papieren Flecke von nahe gleicher Farbe erzeugen. Denn vergleicht man die Färbungen, welche auf beiden Papieren durch solche Flüssigkeit hervorgebracht sind, mit einander, nachdem man sie durch Ausschneiden von dem die ursprüngliche Farbe besitzenden Theil des Papiers getrennt hat, nachdem man sich also gegen die durch die Farbendifferenz verursachte Täuschung geschützt hat, so findet man, dass die Farben der Flecke nicht zu unterscheiden sind, oder wenn sie unterschieden werden können, so ist der scheinbar rothe Fleck auf dem blauen Lakmuspapier weniger roth, als der scheinbar blaue Fleck auf dem rothen Lakmuspapier. Beide erscheinen violett, und wenn man violett gefärbtes Lakmuspapier mit solchen Flüssigkeiten betupft, so ist keine Farbenveränderung zu bemerken. Diess ist eine Thatsache, welche schon von E. du Bois-Reymond*) festgestellt ist.

Eine solche Flüssigkeit ist z. B. eine Lösung des phosphorsauren Natrons, die durch eine organische Säure, z. B. Essigsäure, neutralisirt worden ist. Hat man so viel Essigsäure hinzugesetzt, dass violettes Lakmuspapier keine Farbenveränderung mehr zeigt, so färbt die Flüssigkeit rein blaues Lakmuspapier scheinbar roth, rein rothes scheinbar blau. Vergleicht man aber die ausgeschnittenen Flecke mit einander, so findet man, dass beide violett gefärbt sind. Da nun der Harn phosphorsaures Natron enthält, und ebenfalls eine

*) Monatsberichte der Königl. Akad. der Wissensch. zu Berlin 1850. S. 396 und dies. Journ. LXXVII, 206.

entwickelt werden, welche Hämatoxylinlösung blau färben, den Beweis zu führen gesucht, dieses Ammoniak sei darin in freiem Zustande enthalten gewesen. Es sei diess aber dasselbe, wie wenn man durch Kochen aus kohlensäurem Natron einen Theil der Kohlensäure oder aus Phosphorsalz einen Theil des Ammoniaks austreibe, weder die Kohlensäure noch das Ammon sei hier in freiem Zustande vorhangen gewesen. Ebenso entstehe bei Ammoniakzusatz zu normalem Harn aus dem sauren phosphorsauren Natron phosphorsaures Natron-Ammon, das beim Kochen wieder Ammoniak abgebe."

Hier scheint aber Herr Prof. Heintz mich gänzlich missverstanden zu haben. Ich habe ja durchaus nicht gesagt, ich habe den Harn bis zur genau neutralen Reaction mit Ammoniak versetzt, sondern vielmehr so lange, bis gleichzeitig blaues Lakmuspapier geröthet und rothes gebläut wurde — allein diess kann man doch nach bisherigem Sprachgebrauch nicht neutrale Reaction nennen. Und hiermit entfallen meiner Ansicht nach auch die angeführten Vergleiche*). Wäre, wie Herr Prof Heintz glaubt, durch

schwache organische Säure, Harnsäure, so erklärt es sich sehr einfach, dass auch der Harn häufig diese eigenthümliche Reaction zeigt, man braucht nicht zu so seltsamen Annahmen seine Zuflucht zu nehmen, wie sie Herr Bamberger macht.

Die Frage, wie es zugeht, dass ein Gemisch von alkalisch reagirendem phosphorsauren Natron mit einer Säure sowohl die Farbe des rothen als des blauen Lakmuspapiers verändern kann, findet in Folgendem seine Erklärung. Ein solches Gemisch, z. B. mit Essigsäure, kann betrachtet werden als eine Mischung von essigsaurem Natron mit einem Gemisch von alkalisch reagirendem ($PO_5 + 2NaO + xAq$) mit sauer reagirendem ($PO_5 + NaO + yAq$) phosphorsauren Natron in dem Verhältniss, dass die Reactionen dieser beiden Salze sich gerade aufheben. Dem blauen (neutralen) Lakmusnatron kann letzteres Salz noch einen Theil seines Alkalis entziehen und daraus das violette (saure) Lakmusnatron bilden. Der freie (rothe) Lakmusfarbstoff kann andererseits einem Minimum des erstern Salzes einen Theil seines Natrongehalts entziehen, es in eine Spur des sauren phosphorsauren Salzes verwandelnd, während er selbst in violettes (saures) Lakmusnatron übergeht. Daher findet in beiden Fällen Violettfärbung des Lakmuspapiers statt.

*) Siehe vorige Anmerkung.

den Zusatz von Ammoniak zum Harn phosphorsaures Natron-Ammon entstanden, so hätte, da dieses alkalisch reagirt, auch die Reaction des Harns nur alkalisch, aber nicht zugleich alkalisch und sauer sein können *). Denn setze ich zu einer Flüssigkeit, die gleichgültig, ob durch freie Säure oder ein saures Salz, sauer reagirt, Ammoniak, so kann ich je nach der zugesetzten Menge neutrale, saure oder alkalische Reaction, aber wenigstens nach den bisherigen Erfahrungen nie gleichzeitig zwei verschiedene Reactionen bekommen; da diess aber hier doch der Fall war, so scheint mir hierin der Beweis zu liegen, dass die saure Reaction weder ausschliesslich von einer freien Säure, noch von einem sauren Salze herrühre, und ich werde diess so lange glauben müssen, bis etwa auch von jener Regel eine Ausnahme constatirt sein wird.

Weiter aber beweist dieser Versuch, dass wenigstens einer jener Körper im Harne, welche die saure Reaction bedingen, neben dem Ammoniak bestehen kann, ohne sich mit ihm zu verbinden, indem dieser sowohl als jener die ihm eigenthümliche Reaction auf Pflanzenfarbstoffe bewahrt. Es wäre auch gar nichts dabei gewonnen, wenn man mit Herrn Prof. Heintz annehmen wollte, das Ammoniak sei hier nicht in freiem Zustande, sondern als basisches Salz im Harne vorhanden, indem es gleich paradox bleibt, ob das eine oder das andere neben einer freien Säure oder einem sauren Salze besteht.

Demnach bin ich noch immer der Ueberzeugung, dass ich vollkommen berechtigt war, im Harn, obwohl derselbe sauer reagirte, nach freiem Ammoniak zu suchen, Wie gesagt, ist es ein unleugbares Factum, dass in pathologischen Fällen im Harn, obwohl derselbe sauer reagirt, sich kohlensaures Ammoniak findet**). Wäre es nöthig, hierfür noch

*) Herr Bamberger übersieht hier, dass Lösungen von alkalisch reagirendem phosphorsauren Ammoniaknatron und sauer reagirendem sauren phosphorsauren Natron so gemischt werden können, dass die Mischung neutral ist, d. h. dass sie violettes Lakmuspapier weder blau noch roth färbt.

**) Nach der Anmerkung 2 S. 31 muss ich dabei bleiben, dieses vermeintliche Factum als ein solches nicht anzuerkennen. Allerdings

eine Autorität zu citiren, so würde ich den höchsten Werth auf jene von Brücke*) legen, der in einem in der Gesellschaft der Aerzte zu Wien gehaltenen Vortrag (Wiener Wochenschr. 1854. Nr. 47) dasselbe behauptet. In klinischer Beziehung ist dieses Factum von sehr grosser Bedeutung und es würde hieran auch gar nichts geändert, wenn man mit Herrn Prof. Heintz annehmen wollte, das Ammoniak sei in einem solchen Falle nicht frei, sondern als phosphorsaures Ammoniak-Natron vorhanden, da es sich ja doch durch die Reaction und die leichte Destillirbarkeit ganz wie freies Ammoniak verhalten würde.

Ich zweifle nicht, dass auch mein geehrter Herr Gegner mir zugestehen wird, dass das Factum als solches feststeht; dasselbe zu erklären und das scheinbar Paradoxe der gleichzeitigen Gegenwart eines sauer und eines alkalisch reagirenden Körpers mit den chemischen Gesetzen in Einklang zu bringen, will ich gern den Chemikern von Fach überlassen und nehme die Deutung, die ich der Erscheinung gab, sehr gern zurück, wenn eine bessere dafür gegeben wird."

---

kann kohlensaures Ammoniak und Ammoniak aus sauer reagirendem Harn abdestilliren, aber fertig gebildet kann es darin nicht enthalten sein.

*) Die Stelle, welche Herr Prof. Bamberger hier nur meinen kann, lautet: „Die Harnstoffbestimmung nach Liebig's Methode sei nicht allgemein ausreichend, denn es könne sich ein Theil des Harnstoffs in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt haben. Diess könne selbst der Fall sein in sauer reagirendem Harn, woven er sich bereits zweimal zu überzeugen Gelegenheit hatte." Wie es möglich ist, diese Worte so zu verstehen, als meinte Brücke, selbst in saurem Harn könne sich kohlensaures Ammoniak finden, ist mir vollkommen unfasslich. Denn Brücke spricht gar nicht von kohlensaurem Ammoniak, sondern von Kohlensäure und Ammoniak. Jeder Anfänger aber in der Chemie weiss, dass, wenn man in eine saure Flüssigkeit kohlensaures Ammoniak bringt, das Ammoniak von der freien Säure gebunden, die Kohlensäure frei gemacht wird.

III.

Ueber die Reductionsproducte des Nitroazoxybenzids.

Von

G. A. Schmidt.

(Bullet. de l'Acad. de St. Pétersbourg.)

Prof. Zinin hat in seiner Abhandlung: „Ueber einige Derivate des Azoxybenzids"*), einer Base Erwähnung gethan, die man durch Reduction des Nitroazoxybenzids vermittelst Schwefelammonium erhält; die nähere Untersuchung dieser Base wurde mir überlassen.

Es hat sich nun herausgestellt, dass bei der Reduction des Nitroazoxybenzids, ausser der vom Verf. in seiner Abhandlung angeführten in Wasser leichtlöslichen Verbindung zugleich noch eine zweite in Wasser schwerlösliche Base gebildet wird, welche sich in ihren physikalischen Eigenschaften von der ersteren unterscheidet. Es scheint somit die hierbei stattfindende Reaction verschieden zu sein, von der bei Reduction der Mehrzahl der übrigen Mono-Nitrokörper durch Schwefelammonium erfolgenden, nämlich: Austritt zweier Volume Sauerstoff und Substitution derselben durch zwei Volume Wasserstoff, unter Bildung von Wasser. Die Reduction des Nitroazoxybenzids ist also entweder von einer Spaltung desselben begleitet, oder die sich bildende Base zerfällt nachträglich in zwei neue Verbindungen.

Es ist ohne Zweifel unmöglich sich von der Bildungsweise dieser beiden Körper genaue Rechenschaft zu geben, so lange noch die Zusammensetzung jedes derselben nicht bekannt ist. Ich habe bisher nur die eine der Basen, nämlich die im Wasser leichtlösliche, einer genaueren Untersuchung unterwerfen können, enthalte mich daher vorläufig eines bestimmten Urtheils über die Entstehungsweise

*) Dies. Journ. LXXIX, 456.

derselben und muss dieses späteren Mittheilungen vorbehalten.

Das Material zu meinen Untersuchungen wurde nach der von Prof. Zinin*) angegebenen Methode bereitet und gewöhnlich in dem Zustande der Reinheit verwandt, wie es nach mehrmaligem Auskochen mit starkem Alkohol (behufs der Trennung desselben vom Isonitroazoxybenzid) erhalten wird.

Die Reductionsproducte des Nitroazoxybenzids wurden auf folgende Weise dargestellt:

1 Theil Nitroazoxybenzid wurde in einer Retorte mit 7—8 Theilen starken, mit Ammoniakgas gesättigten Weingeistes übergossen und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit erhitzt sich während des Einleitens ziemlich stark und nimmt eine dunkelbraune Färbung an, wobei etwas Nitroazoxybenzid in Lösung übergeht, grösstentheils aber ungelöst bleibt. Nun wurde, unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, und dieses so lange fortgesetzt, bis alles Nitroazoxybenzid gelöst war. Darauf wurde das aus Schwefelammonium bestehende Destillat aus der Vorlage in die Retorte zurückgegossen und das Sieden und Einleiten von Schwefelwasserstoff fortgesetzt, wobei sich eine bedeutende Quantität Schwefel absetzte. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff ist eigentlich jetzt unnöthig, da die Flüssigkeit schon damit gesättigt ist, ich thue es aber desshalb, weil das Sieden wegen des sich abscheidenden Schwefelniederschlages von heftigem Stossen begleitet ist, was durch den Gasstrom bedeutend vermindert wird. Die Reaction ist als beendet zu betrachten, sobald die Flüssigkeit eine hellere Färbung angenommen hat, dabei stark nach Schwefelammonium riecht und der Schwefelniederschlag sich nicht mehr vermehrt. Die weingeistige Lösung, welche die beiden Basen enthält, wird nun vom Schwefel abfiltrirt, der Rückstand auf dem Filter mit etwas Weingeist nachgewaschen, die Waschflüssigkeit mit dem ersten Filtrat zusammengegossen und von den vereinigten

*) a. a. O.

Flüssigkeiten so viel Alkohol abdestillirt, bis der Rückstand in der Retorte nicht mehr nach Schwefelammonium riecht.

Die Reduction geht ziemlich rasch von Statten, bei etwa 30 Grm. in Arbeit genommenen Nitroazoxybenzids und einem starken Schwefelwasserstoffstrom war sie in 3 Stunden beendet.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dass die Reduction ohne Unterbrechung zu Ende geführt werden muss, indem widrigenfalls die Basen in weingeistiger Lösung bei längerem Stehen eine Zersetzung erleiden, welche zu Verunreinigungen Veranlassung giebt, von denen sie später schwer zu befreien sind.

Zur Trennung der beiden Basen von einander benutzte ich die verschiedene Löslichkeit derselben in Wasser. Zu diesem Zweck wurde die nach dem Abdestilliren des Alkohols in der Retorte gebliebene schwach weingeistige Lösung mit so viel Wasser versetzt, bis die anfangs stattfindende starke Trübung durch ferneren Wasserzusatz nicht mehr vermehrt wurde. Es schied sich hierbei am Boden des Gefässes entweder eine dicke, schwarzbraune Flüssigkeit aus, welche bald zu einer festen Masse erstarrte, oder es fiel sogleich eine flockige, je nach der Reinheit des in Arbeit genommenen Nitroazoxybenzids, gelb oder grünlichbraun gefärbte Substanz nieder, die sehr bald krystallinisch wird. Heftiges Schütteln beschleunigt sowohl das Festwerden der öligen Flüssigkeit, als auch die Aggregation des flockigen Niederschlages zu Krystallen.

Nachdem das Ganze eine Zeitlang der Ruhe überlassen war, wonach sich der Niederschlag noch vermehrte, wurde letzterer auf einem Filter gesammelt, mit etwas Wasser nachgewaschen und getrocknet, und stellt so die eine der Basen, nämlich die in Wasser schwerlösliche, im unreinen Zustande dar. Ist dieselbe gelb gefärbt, so genügt ein einmaliges Umkrystallisiren aus starkem Weingeist, um sie von etwas beigemischtem Schwefel zu befreien und in gelben, zuweilen ziemlich grossen rhombischen Blättchen zu erhalten. Wurde aber unreines Nitroazoxybenzid zur Reduction verwandt, so ist diese Base gewöhnlich dunkelbraun oder sogar schwarz gefärbt; in diesem Falle muss

sie in das oxalsaure oder schwefelsaure Salz übergeführt, dieses durch Thierkohle entfärbt und mit Aetzkalk zersetzt werden, worauf sie dann aus Weingeist ebenfalls rein erhalten werden kann.

Die leichtlösliche Base ist in der von der schwerlöslichen, nach deren Fällung mit Wasser abfiltrirten, grüngelb gefärbten Flüssigkeit enthalten; sie bildet mit Schwefelsäure eine in Wasser und besonders in Alkohol schwerlösliche Verbindung, was ein gutes Mittel abgiebt, dieselbe aus der wässrigen Lösung in viel reinerem Zustande abzuscheiden, als es durch Abdampfen geschehen könnte, wobei die Base theilweise zersetzt würde.

Man fügt also zum Filtrate Schwefelsäure in kleinen Portionen, am besten tropfenweise, bis es eine schwach saure Reaction angenommen hat; wenn zum Niederschlagen der schwerlöslichen Base nicht zu viel Wasser angewandt war, so erstarrt die Flüssigkeit durch die Ausscheidung des schwefelsauren Salzes sogleich zu einem dicken Brei von hellgelber Farbe, welchen man zur Trennung von der Mutterlauge auf ein Filter bringt, und nachdem die Flüssigkeit abgelaufen, mehrmals mit Alkohol nachwäscht. Obwohl dieses Salz in Wasser schwerlöslich ist, löst es sich doch leicht in verdünnter Schwefelsäure, wesshalb ein Ueberschuss der Säure beim Niederschlagen wohl zu vermeiden ist. Der auf dem Filter bleibende Salzbrei hält sehr hartnäckig eine grosse Menge Waschflüssigkeit zurück, muss desshalb mehrmals zwischen Fliesspapier stark ausgepresst und schliesslich bei gelinder Wärme getrocknet werden.

So dargestellt bildet das schwefelsaure Salz eine zusammenhängende, leichte Masse von gelblicher Färbung, wenn beim Auswaschen der Alkohol nicht geschont wurde.

Bei dem soeben beschriebenen Reductionsverfahren erhielt ich in der Regel von 100 Theilen des in Arbeit genommenen Nitroazoxybenzids ungefähr 19 p.C. der in Wasser schwerlöslichen Base, und 68 p.C. schwefelsaures Salz der leichtlöslichen, entsprechend 37 p.C. wasserfreier Base. Schwefel schied sich auf 100 Theile Nitroazoxybenzid gegen 63 Theile aus. Gewöhnlich stimmt die erhaltene Quantität des schwefelsauren Salzes nicht ganz mit der hier angege-

benen, weil ein geringer Antheil in der Mutterlauge bleibt, welchen zu gewinnen aber nicht der Mühe lohnt.

Da, wie schon oben bemerkt, das Nitroazoxybenzid in dem Zustande zur Reduction gebraucht wurde, wie es durch wiederholtes Auskochen der, beim Behandeln des Azoxybenzids mit Salpetersäure sich bildenden Nitrokörper erhalten wird, so lag die Frage nahe, ob nicht irgend eine Verunreinigung des Nitroazoxybenzids die Ursache der Bildung zweier verschiedener Basen sei. Um mir in dieser Hinsicht Gewissheit zu verschaffen, unterwarf ich vollkommen reines, aus kochender Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. und darauf aus Benzol umkrystallisirtes Nitroazoxybenzid der Reduction. Es ergab sich hierbei, dass dieses dieselben Producte, nur in verhältnissmässig grösserer Reinheit, liefert, und es somit keinem Zweifel unterliegt, dass die beiden Basen Reductionsabkömmlinge des Nitroazoxybenzids sind.

Aus der schwefelsauren Verbindung liess sich die Base am besten mittelst Aetzkali abscheiden. Ich verfahre dabei so, dass ich das fein zerriebene Salz in möglichst wenig Wasser suspendire, das Gemenge zum Sieden erhitze und allmählich bis zur stark alkalischen Reaction concentrirte Kalilauge oder Kalistückchen hinzufüge. Die dunkelgefärbte, trübe Lösung nimmt, nachdem die letzten Aetzkaliportionen zugesetzt worden, einen deutlichen Anilingeruch an, und wird dieselbe einige Zeit der Ruhe überlassen, so sammelt sich auf der Oberfläche eine dünne ölige Flüssigkeitsschicht an. Da sich das Anilin sehr leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigen lässt, so destillirte ich, um etwa vorhandenes Anilin abzuscheiden, von der Lösung einen Theil des Wassers ab, bis die im Retortenhalse sich condensirenden Tropfen nicht mehr milchig getrübt, sondern wasserhell erschienen, und die in der Retorte rückständige Flüssigkeit ihren Anilingeruch verloren hatte. In der Vorlage sammelte sich eine nicht unbedeutende Quantität eines in Wasser untersinkenden, farblosen, an der Luft braun werdenden Oeles an, das alle Eigenschaften des Anilins besass.

Zur weiteren Bestätigung der Identität dieses Oeles mit Anilin stellte ich das schwefelsaure Salz desselben dar, das

in seinen physikalischen Eigenschaften vollkommen mit dem Anilin übereinstimmte.

Die Analyse dieses Salzes ergab 34,46 p.C. Schwefelsäure; das schwefelsaure Anilin erfordert 34,50 p.C. Schwefelsäure.

Wird die oben erwähnte, nach Ausfällung des schwefelsauren Salzes der leichtlöslichen Base erhaltene Mutterlauge im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Kalilauge destillirt, so erhält man eine noch grössere Quantität Anilin. Die Gesammtmenge des bei der Reduction des Nitroazoxybenzids mit Schwefelammonium auftretenden Anilins beträgt ungefähr 12 p.C. des Nitrokörpers. Mithin muss bei dieser Reduction eine ziemlich complicirte Reaction stattfinden, indem ausser den beiden angeführten Basen noch eine ansehnliche Menge Anilin gebildet wird.

Nach dem Abdestilliren des Anilins von der bei Zersetzung des schwefelsauren Salzes der leichtlöslichen Base erhaltenen alkalischen Flüssigkeit, und schon während der Destillation, scheidet sich eine ziemlich bedeutende Menge schwefelsauren Kalis ab, welche man noch von der heissen Lösung abfiltrirt; beim Erkalten krystallisiren aus letzterer, nebst etwas schwefelsaurem Kali, fast farblose rhombische Tafeln der leichtlöslichen Base. Aus der Mutterlauge kann man durch wiederholtes Eindampfen noch mehrere Krystallisationen der Base erhalten, natürlich immer mit schwefelsaurem Kali gemengt. In mässig concentrirter Kalilauge ist sie viel schwerer löslich als in reinem Wasser, wesshalb es rathsam ist, bei der Zersetzung des schwefelsauren Salzes einen bedeutenden Ueberschuss von Aetzkali anzuwenden. Die erste Portion der auskrystallisirenden Base wird oft fast farblos erhalten, die darauf folgenden Krystallisationen sind aber immer roth gefärbt und zwar um so mehr, je länger die Lösung gekocht und der Luft ausgesetzt wurde.

Die Trennung der Base vom schwefelsauren Kali konnte weder mittelst Alkohol noch mit Aether bewerkstelligt werden, in welchen dieselbe wohl löslich ist, sich aber in diesen Lösungen äusserst leicht verändert und nicht rein daraus erhalten werden konnte. Ich versuchte desshalb die Tren-

nung mit Benzol zu bewirken, welches diesem Zweck auch vollkommen entsprach.

Das zwischen Fliesspapier gepresste und bei gelinder Wärme oder über Schwefelsäure getrocknete Krystallgemenge wird in einem langhalsigen Kolben, um das allzurasche Verdampfen des Benzols zu vermeiden, mit einer nicht zu grossen Menge des letzteren ausgekocht, die Lösung vom Ungelösten klar abgegossen und durch ein auf einem erhitzten Trichter befindliches Filter filtrirt. Das nach dem Erkalten Auskrystallisirte wird von der Mutterlauge getrennt, und das im Kolben rückständige Krystallgemenge nochmals mit letzterer ausgekocht; diess wird so lange fortgesetzt, bis das Benzol nichts mehr löst, also reines schwefelsaures Kali hinterbleibt. In Ermangelung von Benzol kann man auch eben so gut den bei etwa 130° siedenden Antheil des Steinöls anwenden.

Wird die aus Benzol oder Steinöl krystallisirte Base in heissem Wasser gelöst, so scheidet sie sich beim Erkalten in Form von durchsichtigen, mehr oder weniger braunroth gefärbten, dicken rhombischen Tafeln aus, die nicht selten beim langsamen Erkalten der nicht zu concentrirten Lösung Zollänge erreichen und mit ihren schmalen Seitenflächen treppenartig verwachsen sind. Beim Liegen an der Luft werden diese Krystalle durch Wasserverlust ausserordentlich schnell trübe und undurchsichtig; nach dreitägigem Stehen im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure verloren sie 25,46 p.C. Krystallwasser.

100 Theile Wasser lösen bei 21° C. 4,27, bei 24° C. 5,97 Theile der wasserfreien Base, in siedendem Wasser ist sie ungemein leicht löslich, da sie sogar in ihrem eigenen Krystallwasser schmilzt. In Benzol und Steinöl löst sie sich viel schwieriger als in Wasser, und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in wasserfreien rhombischen Blättchen, die aber nie eine solche Grösse erreichen wie die wasserhaltigen Krystalle. In Alkohol ist die Base ziemlich leicht löslich, schwieriger in Aether, beide Lösungen verändern sich aber, wie schon oben bemerkt, äusserst schnell und nehmen eine dunkel rothbraune, zuletzt fast schwarze Färbung an.

Es ist sehr schwierig, die Base durch Krystallisirenlassen im Zustande vollkommener Reinheit, nämlich farblos zu erhalten; es gelang mir dieses nur indem ich die, beim Zersetzen des schwefelsauren Salzes mit Aetzkali zuerst erhaltenen, ziemlich reinen Krystalle über Schwefelsäure entwässerte und sodann, zur Trennung vom schwefelsauren Kali, in kochendem, wasserfreien Benzol löste, woraus sie sich beim Erkalten in farblosen Krystallen ausschied. Diese Krystalle halten sich an der Luft ziemlich gut, beim wiederholten Umkrystallisiren aber, besonders aus Wasser, färben sie sich mehr und mehr braunroth.

Beim Erhitzen im Röhrchen fängt der Körper schon bei etwa 70° C. an zu sublimiren, bei 138° schmilzt er zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Längere Zeit bei der Temperatur des Schmelzpunktes erhalten, sublimirt der grösste Theil der Base unverändert über und hinterlässt ungefähr 12 p.C. eines braunen, beim Erkalten harzartig erstarrenden Rückstandes, der nicht in Wasser und Alkohol, wohl aber in Salzsäure vollständig löslich ist. Je niedriger die Temperatur bei der Sublimation gehalten wurde, desto weniger erhält man von diesem braunen Rückstande.

Das Sublimat bildet blendend weisse rhombische Krystallblättchen, mit Abstumpfung der spitzen Winkel des Rhombus; in Masse betrachtet ist es der sublimirten Benzoësäure ähnlich.

Die leichte Sublimirbarkeit dieser Base giebt ein gutes Mittel zur Reindarstellung derselben ab. Zu diesem Zweck erhitzt man die aus Benzol oder Wasser erhaltenen, im letzteren Falle vom Krystallwasser befreiten Krystalle in einem Bechergläschen, das mit einem Uhrglase bedeckt ist, im Sand- oder Oelbade bis zum Schmelzpunkte, vermeide jedoch zu starkes Erhitzen. Sobald sich das Uhrglas und die Wände des Bechergläschens mit Krystallen bedeckt haben, lässt man das Ganze erkalten, bis die am Boden befindliche, geschmolzene Masse erstarrt, entfernt das Sublimat und wiederholt diese Procedur so oft, als sich noch Krystalle am Uhrglase ansetzen. Die letzten Portionen müssen

aber besonders gesammelt werden, indem sie gewöhnlich etwas gefärbt sind.

Die Analyse der aus Benzol krystallisirten, über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum getrockneten Base ergab folgende Resultate.

0,4878 Grm. gaben 1,1992 Grm. Kohlensäure und 0,3380 Wasser, entsprechend 67,03 p.C. Kohlenstoff und 7,68 p.C. Wasserstoff.

0,3140 Grm. gaben 0,7793 Kohlensäure und 0,2176 Wasser, entsprechend 67,67 p.C. Kohlenstoff und 7,70 p.C. Wasserstoff.

0,3611 Grm. gaben 64,27 C.C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. Barometerstand, entsprechend 22,34 p.C. Stickstoff.

Bei der Analyse der sublimirten, über Schwefelsäure im verdünnten Raum getrockneten Base wurden folgende Werthe erhalten.

0,3495 Grm. gaben 0,8570 Grm. Kohlensäure und 0,2294 Grm. Wasser, entsprechend 66,86 p.C. Kohlenstoff und 7,29 p.C. Wasserstoff.

0,3335 Grm. gaben 0,8176 Grm. Kohlensäure und 0,2344 Wasser, entsprechend 66,86 p.C. Kohlenstoff und 7,80 p.C. Wasserstoff.

0,3137 Grm. gaben 56,51 C.C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. Barometerstand, entsprechend 22,64 p.C. Stickstoff.

Wie aus den Ergebnissen der Analysen ersichtlich, sind die aus Benzol krystallisirte und die durch Sublimation gereinigte Base der Zusammensetzung nach identisch. Was die geringe Differenz im Kohlenstoffgehalt anbelangt, so mag sie wohl auf Rechnung der nicht vollständigen Reinheit der ersteren zu bringen sein, indem die zur Analyse verwandte Substanz eine schwach röthliche Färbung besass.

Die sublimirten Krystalle sind selbstverständlich wasserfrei und beständiger als die aus Wasser und Benzol erhaltenen. In geringer Quantität längere Zeit erhitzt, verflüchtigen sie sich noch unter 100° vollständig; im Uebrigen stimmen sie mit den Eigenschaften der letzteren vollkommen überein.

Eine concentrirte Aetzkalilösung ist selbst beim Kochen ohne Einwirkung auf diese Base, es entwickelt sich dabei weder Ammoniak noch Anilin.

Geröthetes Lakmuspapier wird von der Lösung derselben stark gebläut; dem Fichtenholz ertheilt sie eine intensiv rothe Farbe.

Schwefelsäure und Oxalsäure geben, besonders in der weingeistigen Lösung, einen weissen krystallinischen Niederschlag der entsprechenden Salzverbindungen.

In Salpetersäure ist die Base leicht löslich; das salpetersaure Salz krystallisirt beim Sättigen der concentrirten weingeistigen Lösung mit verdünnter Salpetersäure in langen, stark glänzenden, nadelförmigen Krystallen.

Chlorwasser erzeugt in der wässrigen Lösung einen gelben, flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der getrocknet und in starkem, kochenden Weingeist gelöst, beim Erkalten in langen, gelben Nadeln anschiesst, die ich aber bis jetzt noch nicht näher untersucht habe.

Ich stelle vorläufig noch keine Formel für die leichtlösliche Base auf, bis ich die schwerlösliche Verbindung und die Wirkung des Zinks und der Salzsäure auf die weingeistige Lösung des Nitroazoxybenzids genauer studirt habe, eine Reaction, bei der sich wohl das leichtlösliche, aber kein schwerlösliches Product zu bilden scheint.

Die *schwefelsaure Verbindung* der leichtlöslichen Base erhält man durch directes Neutralisiren der weingeistigen Lösung derselben mit verdünnter Schwefelsäure, wobei jedoch, wie bereits oben bemerkt, ein Ueberschuss der Säure zu vermeiden ist. War die angewandte Base rein, so erhält man das Salz als farblosen, aus silberglänzenden Blättchen bestehenden Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, mit etwas starkem Weingeist nachgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet, eine dem Benzidin ähnliche Masse bildet. In kaltem Weingeist und Aether sowohl als in heissem ist dasselbe sehr schwerlöslich, Wasser, besonders kochendes, nimmt viel mehr davon auf. Sättigt man eine verdünnte, heisse Lösung der Base in schwachem Weingeist mit Schwefelsäure, so erhält man beim Erkalten schon mit blossem Auge kenntliche rhombische Blättchen.

Diese sowie auch das in der Kälte aus wässrigen Lösungen gefällte Salz enthalten kein Krystallwasser.

Das reine schwefelsaure Salz verändert sich an der Luft nicht, die Lösung desselben aber nimmt allmählich eine violettrothe Färbung an.

Zur Analyse wurden reine, bei 110° getrocknete Krystalle verwandt.

0,396 Grm. gaben 0,439 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 46,64 p.C. Schwefelsäure.

0,5820 Grm. gaben 0,5732 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 45,85 p.C. Schwefelsäure.

0,480 Grm. gaben 0,531 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 46,45 p.C. Schwefelsäure.

Das *oxalsaure Salz* wird erhalten, indem man zu der in starkem Weingeist (80 p.C. R.) gelösten Base eine ebenfalls weingeistige concentrirte Lösung von reiner Oxalsäure so lange hinzufügt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. War die angewandte Base farblos, so erhält man die oxalsaure Verbindung als schneeweissen, pulverigen Niederschlag, der auf ein Filter gebracht und mit starkem Weingeist so lange gewaschen wird, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Wurde aber zur Darstellung des Salzes die rothe Base genommen, so geht die rothe Färbung auch in den Niederschlag über, und letzterer ist weder durch Waschen noch durch Umkrystallisiren farblos zu erhalten. In starkem Alkohol und Aether ist das oxalsaure Salz fast unlöslich, siedendes Wasser löst ziemlich viel davon auf und beim Erkalten scheidet sich ein grosser Theil desselben in büschelförmig vereinigten, nadelförmigen Krystallen aus, die ebenfalls kein Krystallwasser enthalten.

Bei längerer Berührung mit der Luft färbt sich die Lösung violettroth, die trocknen Krystalle sind aber viel beständiger.

Beim Erhitzen fängt es sich etwa bei 130° an zu bräunen, gegen 200° schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit und erleidet bei gesteigerter Temperatur eine Zersetzung; es destillirt ein farbloses, im Halse der Retorte zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrendes Oel über, in der Retorte hinterbleibt ein lockerer kohliger Rückstand.

Zur Elementaranalyse wurde vollkommen reines, aus Wasser umkrystallisirtes Salz fein zerrieben und bei 110° getrocknet. Sie gab folgende Resultate.

0,4080 Grm. gaben 0,727 Grm. Kohlensäure und 0,197 Grm. Wasser, entsprechend 48,59 p.C. Kohlenstoff und 5,36 p.C. Wasserstoff.

0,5270 Grm. gaben 0,9366 Grm. Kohlensäure und 0,2532 Wasser, entsprechend 48,46 p.C. Kohlenstoff und 5,33 p.C. Wasserstoff.

0,8184 Grm. gaben 84,41 C.C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. Barometerstand, entsprechend 12,95 p.C. Stickstoff.

0,8748 Grm. gaben 90,96 C.C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. Barometerstand, entsprechend 13,05 p.C. Stickstoff.

Das *chlorwasserstoffsaure Salz* ist in Wasser sehr leicht löslich, viel schwerer in Alkohol und Aether. Man erhält es, indem man eine concentrirte Lösung der Base in starkem (90 p.C. R.) Weingeist tropfenweise, bis zur schwach sauren Reaction, mit Salzsäure versetzt. Es bildet sich sogleich ein krystallinischer Niederschlag, der auf einem Filter mit 90procentigem Weingeist nachgewaschen und getrocknet wird. Aus der rothen, aus Benzol oder Wasser umkrystallisirten Base gewonnen, hat das Salz eine gelblichgraue Farbe, die beim Trocknen an der Luft noch dunkler wird; aus der reinen, sublimirten Base bereitet, ist es weiss mit einem Stich ins Röthliche.

Die heiss gesättigte Lösung desselben in 70procentigem Weingeist scheidet das Salz beim Erkalten in grossen rhombischen Tafeln aus, die in ihrer Mitte eine Vertiefung zeigen. Die Mutterlauge färbt sich an der Luft sehr bald veilchenblau, in dickerer Schicht betrachtet roth, verliert aber diese Färbung beim Aufkochen wieder vollständig.

Ueber Schwefelsäure im luftverdünnten Raum verloren die Krystalle des Salzes kein Wasser, dessgleichen konnten sie ohne merklichen Wasserverlust bis 120° erhitzt werden; bei etwa 150° fangen sie an zu sublimiren und können, wenn die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wird, ohne Rückstand verflüchtigt werden. Bei schnellem starken Erhitzen sublimiren sie nur theilweise, hinterlassen ziemlich viel eines kohligen Rückstandes, und gegen das Ende der

Sublimation entweicht Salzsäure. Das Sublimat ist aber nur im Anfange rein weiss, beim weiteren Verlauf der Sublimation erscheint es gewöhnlich gelb oder violett gefärbt, so dass letztere nicht gut als Reinigungsmethode des Salzes anwendbar ist.

In dem aus Weingeist krystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Salz wurde der Chlorgehalt bestimmt; die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,412 Grm. gaben 0,641 Grm. Chlorsilber, entsprechend 38,34 p.C. Chlor.

0,485 Grm. gaben 0,761 Grm. Chlorsilber, entsprechend 38,94 p.C. Chlor.

Das *Chloroplatinat* der Base lässt sich nur schwierig durch directes Zusammenbringen des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Platinchlorid darstellen, indem es sich hierbei äusserst schnell zersetzt. Weit leichter wird es erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung der sublimirten Base in starkem Weingeist (90 p.C. R.) mit einer ebenfalls concentrirten weingeistigen Lösung von zweifach Chlorplatin mischt, die mit Salzsäure stark angesäuert ist. Es entsteht sogleich ein hellgelber, pulveriger Niederschlag, der schnell auf ein Filter gebracht und mit einem Gemisch von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Aether nachgewaschen und getrocknet werden muss. Die Mutterlauge färbt sich sehr bald dunkelbraun, der Niederschlag ist aber ziemlich beständig.

Zu bemerken ist hier, dass die Lösung der Base und des Platinchlorids bei möglichst niedriger Temperatur gemischt werden müssen, widrigenfalls man einen schwarzbraunen Niederschlag erhält.

Es war mir daher auch nicht möglich, diese Verbindung umzukrystallisiren, indem sie beim Lösungsversuch in Wasser oder Alkohol sich augenblicklich unter Braunfärbung zersetzte.

Die Platinbestimmung in der über Schwefelsäure getrockneten Doppelverbindung ergab folgende Resultate:

0,580 Grm. gaben 0,207 Grm., entsprechend 35,68 p.C. Platin.

0,3365 Grm. gaben 0,1205 Grm., entsprechend 35,80 p.C. Platin.

IV.

Ueber die Krokonsäure und Rhodizonsäure.

Die Kenntniss über diese beiden Säuren war bis jetzt nur sehr mangelhaft und ihre chemische Zusammensetzung gründete man auf die Analyse nur sehr weniger Verbindungen, unter denen namentlich die der Rhodizonsäure, welche Heller untersuchte, von sehr zweifelhafter Reinheit gewesen sind.

Nach den neuen Untersuchungen Will's über diese Säuren (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 177. 187) stehen zwar beide in naher Beziehung zu einander, aber nicht in der Weise, wie man bisher angenommen hat. Zwar enthält das entwässerte krokonsaure Kali, wie schon Liebig dargethan, keinen Wasserstoff, aber die getrocknete Säure. Zwar entsteht, wie bekannt, aus der Lösung des rhodizonsauren Kalis das krokonsaure, aber die Bildung der Oxalsäure dabei ist kein nothwendiger Process. Zufolge der Untersuchungen Brodie's (dies. Journ. LXXX, 322) giebt es indessen eine Säure, welche aus Kohlenoxydkalium entsteht und sich von der gewöhnlich Rhodizonsäure genannten in ihrer Zusammensetzung unterscheidet, so dass man zwei verschiedene nur in der rothen Farbe übereinstimmende Kalisalze als Salze einer Säure bezeichnet hat. Wenn die analytischen Daten mehr Anspruch auf Sicherheit für die sehr veränderlichen Producte von Brodie's Rhodizonsäure machen könnten, so müssten die Säuren der beiden Kalisalze besondere Namen erhalten.

Da die Constitution der Krokonsäure genauer und sicherer hat festgestellt werden können, so schicken wir die Mittheilungen des Verf. über dieselbe voran. Die Gewinnung des krokonsauren Kalis ist bekannt und die Säure daraus wurde nach L. Gmelin's Angabe mittelst Schwefelsäure und Weingeist abgeschieden.

Die *Krokonsäure* bildet blass schwefelgelbe, blätterige oder körnige Krystalle, welche im Vacuo oder bei 100° zu einem hellgelben Pulver zerfallen. Bei 120° beginnt Zersetzung und es entsteht zuerst ein weisser krystallinischer

Anflug, dann bei 200° ein gelbes Sublimat und schwarzer Rückstand und stets, auch bei schneller Erhitzung, hinterbleibt viel Kohle. Die bei 100° getrocknete Säure besteht aus $C_{10}H_2O_{10}$

		berechnet
C	42,07	42,25
H	1,67	1,41
O	—	56,34

und die krystallisirte wasserhaltige aus $C_{10}H_2O_{10} + 6\dot{H}$.

Das *Barytsalz* bildet einen gelben pulverigen Niederschlag, der bei 100° aus $2(C_{10}Ba_2O_{10}) + 6\dot{H}$ besteht, in Wasser gar nicht, in verdünnter Salzsäure sehr wenig und in concentrirter heisser ebenfalls schwer auflöslich ist. Bei 200° verliert das Salz kein Wasser, im Glühen verglimmt es und wird schwarz. Man gewinnt es durch Vermischen einer durch Salzsäure schwach angesäuerten Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryum.

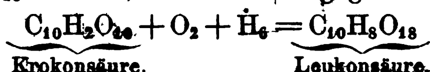
Das *Kalksalz*, durch doppelte Zersetzung dargestellt, gleicht dem vorigen, löst sich aber ein wenig in Wasser und verdünnter Essigsäure und leichter in Mineralsäuren. Es besteht bei 100° aus $C_{10}Ca_2O_{10} + 6\dot{H}$ und verliert seinen Wassergehalt erst bei 160°.

Das *Bleisalz*, durch doppelte Zersetzung erhalten, besteht nach dem Trocknen im Vacuo aus $C_{10}Pb_2O_{10} + 4\dot{H}$, verliert bei 100° nichts, und erst bei 180° vollständig sein Wasser. Beim Erwärmen wird das citronengelbe Pulver gelbbraun, beim Erkalten wieder gelb.

Das *Silbersalz*, ebenfalls mittelst doppelter Zersetzung dargestellt, ist hellorangeroth und im Vacuo getrocknet besteht es aus $C_{10}Ag_2O_{10}$. Bei 120° verliert es nichts an Gewicht und stärker erhitzt zerlegt es sich mit Funkensprühen.

Leukonsäure. Bekanntlich wird durch Chlor oder Salpetersäure die Lösung der Krokonsäure entfärbt und dasselbe geschieht auch durch übermangansaures Kali in schwefelsaurer Lösung. Es entsteht dabei, ohne dass Kohlensäure oder Oxalsäure bemerkbar wäre, im erstern Fall ein saures Oxydationsproduct, welches der Verf. Leukonsäure benennt, im letztern Falle wird alle Krokonsäure zu Kohlensäure oxydirt. Um Rechenschaft über den Vorgang bei

Bildung der Leukonsäure zu erhalten, wurde krokonsaures Kali mit einer titrirten Chlorlösung zersetzt (als Indicator diente Indigsolution) und es fand sich, dass auf 1 Atom Krokonsäure 2 Atome Sauerstoff aufgenommen wurden. Die Analyse mehrerer Salze der neuen Säure lehrte, dass sie aus $C_{10}H_8O_{18}$ bestehe; ihre Entstehung geschieht daher so:



$$\underbrace{C_{10}H_2O_{10}}_{\text{Krokonsäure.}} + O_2 + \dot{H}_6 = \underbrace{C_{10}H_8O_{18}}_{\text{Leukonsäure.}}$$

Dieselbe ist farblos und ihre Salze sind es ebenfalls, daher ihr Name gewählt ist. Wie es scheint ist sie nicht krystallisirbar, sondern bildet einen sauren Syrup. Sie ist dreibasig und bildet in der Regel Salze mit 3 Atomen Basis, aber es wurde auch ein Kalisalz mit 1 Atom $\dot{K}$ erhalten, als man die mit Chlor entfärbte Lösung des krokonsauren Kalis mit kohlensaurem Kali neutralisirte. Es entstand hierbei unter mannichfachem Farbenwechsel ein gelblichweisser Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{10}H_7KO_{18}$.

Leukonsaurer Baryt scheidet sich als flockiger, gelblichweisser Niederschlag aus, wenn die mittelst Chlor entfärbte Lösung des krokonsauren Kalis mit Barytwasser schwach alkalisch gemacht wird. Ueber Schwefelsäure im Vacuo getrocknet, besteht das Salz aus $C_{10}H_5Ba_3O_{18}$.

Leukonsaures Silberoxyd ist hellgelb, im Vacuo oder bei 100° getrocknet grünlich gelb, und besteht aus $C_{10}H_5Ag_3O_{18}$. Es fällt nieder, wenn die mit Salpetersäure entfärbte Lösung des krokonsauren Kalis mit reinem kohlensauren Kali neutralisirt und mit Silbernitrat vermischt wird.

Leukonsaures Bleioxyd scheidet sich als blassgelber flockiger Niederschlag aus $C_{10}H_5Pb_3O_{18}$, wenn die mit Salpetersäure behandelte Lösung des krokonsauren Kalis mit Kalicarbonat, dann mit Essigsäure und schliesslich mit Bleizucker versetzt wird.

Die *Rhodizonsäure* wurde aus der bei der Kaliumbereitung stets auftretenden bekannten schwarzen Masse dargestellt. Man befreite letztere durch wiederholtes Schlämmen mit Steinöl von Kaliumstückchen, presste ab, wusch mit starkem Alkohol und hierauf mit wässrigem Weingeist, der zuletzt etwas Essigsäure enthielt, so lange, bis das Wasch-

wasser nicht mehr gefärbt war. Das Resultat war ein sal- benartiges, hellgelbrothes Pulver, welches an der Luft ker- mesroth bis cochenilleroth wurde und nach Auswaschen mit verdünntem Weingeist und Trocknen im Vacuo unverändert aufbewahrt werden konnte.

Das so bereitete *rhodizonsaure Kali* ist frei von krokon- saurem und oxalsaurem, enthält aber wechselnde Mengen sehr fein vertheilter Kohle, wovon es ohne Auflösung nicht zu befreien ist. Es ist sammetartig anzufühlen, löst sich in etwa 150 Th. kaltem, leichter in heissem Wasser, gar nicht in Weingeist. Die wässrige Lösung ist rothgelb, reagirt neutral und bleibt bei Luftabschluss unverändert. Das im Vacuo getrocknete Salz besteht aus $C_{10}H_2K_2O_{12} + 2\dot{H}$ und verliert sein Wasser erst zwischen 150—180° vollständig. Das im Vacuo getrocknete Salz hat demnach dieselbe Zu- sammensetzung wie das krystallisirte krokonsaure Kali, aber letzteres verliert seinen ganzen Wassergehalt beim Trock- nen, ersteres enthält noch Wasserstoff in der wasserfreien Säure. — Bei der Analyse des Salzes wurde in einer be- sondern Probe der beigemengte Kohlegehalt ermittelt.

Rhodizonsaurer Baryt ist ein dunkelrother, mit verdünn- ter Salzsäure behandelt carminrother Niederschlag, gewa- schen und getrocknet dunkelbraun, mit dem Polirstahl ge- rieben grüngelb schillernd. Obwohl die Analysen im Baryt- gehalt bedeutende Differenzen zeigen, so scheint doch die Zusammensetzung $C_{10}H_2Ba_2O_{12} + 2\dot{H}$ zu sein. Der Wasser- gehalt geht bei 100° fort.

Rhodizonsaures Bleioxyd fällt in dunkelrothen Flocken, die nach dem Waschen und Trocknen violett-blauschwarz werden. Trotz der mehrfach abweichenden Zahlen im Blei- gehalt der Analysen muss das Salz aus $C_{10}HPb_3O_{12} + 2\dot{H}$ bestehend angenommen werden. Es verliert sein Wasser nur schwer bei 120° und bei 130° tritt schon Zersetzung ein. Ob sich bei der Wechselzersetzung der neutralen Salze von rhodizonsaurem Kali und Bleizucker, wobei stets die überstehende Flüssigkeit sauer reagirt, zwei Salze $C_{10}H_2Pb_2O_{12}$ und $C_{10}HPb_3O_{12}$ bilden und daher die Diffe-

renz im Bleigehalt ruht, oder ob die Rhodizonsäure wie die Phosphorsäure dreibasig sei, oder ob das obige Salz mit 3 At. Pb ein basisches sei, wagt der Verf. nicht zu entscheiden. Die Constitution des auf analoge Art dargestellten Silbersalzes aber spricht für die Tribasicität.

Rhodizonsaures Silberoxyd ist ein dunkelpurpurrother Niederschlag, etwas in Wasser löslich. Im Vacuo wird es metallgrün und bildet dünne Häutchen. Seine Zusammensetzung schwankt und nur einmal lieferte es Zahlen, welche mit der Formel $C_{10}HAg_3O_{12}$ gut übereinstimmen.

Nach den angeführten Untersuchungen ist die wahrscheinlichste Formel für die wasserfreie Rhodizonsäure $C_{10}H_4O_{12}$, und sie ist dreibasig. Vergleicht man hiermit die der Krokonsäure, $C_{10}H_2O_{10}$, so unterscheidet sich letztere von ersterer nur durch den Mindergehalt von 2 At. $\dot{H}$. Es kann also die Umbildung der Rhodizonsäure in Krokonsäure nur durch den Austritt von Wasser vor sich gehen, und die bisherige Annahme von der gleichzeitigen Entstehung der Oxalsäure bei diesem Process war nicht nothwendig. Die Versuche lehrten auch in der That, dass unter Umständen gar keine Oxalsäure bei jener Umbildung auftritt, wie auch Brodie (a. a. O.) beobachtete. Wenn nämlich die völlig neutrale Lösung des möglichst reinen rhodizonsauren Kalis verdampft wird, so hinterbleibt ein rothbrauner Rückstand, der sich neutral in Wasser vollständig wieder auflöst und keine Oxalsäure enthält. Auch längere Berührung mit Sauerstoff veranlasst keine Absorption des letzteren. Wird aber die Lösung mit Kali oder kohlensaurem Kali versetzt, so tritt Sauerstoffaufnahme ein und es entsteht oxalsaures Kali neben krokonsaurem und einer schwarzbraunen, extractartigen Materie. Hierbei geht indess keine einfache Spaltung der Rhodizonsäure vor sich, denn die Quantität der gebildeten Krokonsäure und Oxalsäure steht in gar keinem Verhältniss zu der Menge der zersetzten Rhodizonsäure und es erstreckt sich die Zersetzung wahrscheinlich auch auf das krokonsaure Salz. Directe Versuche gaben jedoch keinen Aufschluss, denn eine selbst alkalische Lösung von krokonsaurem Kali wurde durch

Sauerstoff gar nicht verändert, eine angesäuerte Lösung von rhodizonsaurem Kali durch Chamäleon unter Kohlensäureentwicklung oxydirt und eine ebensolche durch Chlorwasser oder Salpetersäure in leukonsaures Kali verwandelt; selbst nicht oxydirende Säuren entfärbten die Lösung des rhodizonsauren Kalis und in dieser bewirkten dann Blei- und Barytsalze einen schmutzig gelben Niederschlag, und ein gleiches geschah, als Alkalien mit der Lösung gekocht und darauf abgesättigt wurden. Die Niederschläge waren keine krokonsauren Salze, vielmehr wies eine Analyse des Bleiniederschlags nahezu die Zusammensetzung des wasserfreien dreibasigen rhodizonsauren Bleioxyds aus. Erst wenn die Lösung des rhodizonsauren Kalis mit überschüssigem Alkali lange Zeit im Wasserbad verdampft wird, findet man in ihr Krokonsäure, aber keine Oxalsäure; war jedoch das rhodizonsaure Kali nicht ganz rein, dann zeigte sich auch Oxalsäure. Die Ursache der Bildung dieser letztern sucht der Verf. in der Beimischung einer Substanz, welche durch Einwirkung des Kalis auf Steinöl entsteht und dem aus der schwarzen Masse dargestellten rhodizonsauren Kali durch Weingeist nur schwer entzogen werden kann. Behandelt man daher rhodizonsaures Kali wiederholt mit kaltem Wasser, so liefert der erste Auszug bei Verdampfung mit Kali einen bräunlichen Rückstand, der Krokonsäure und Oxalsäure enthält, die letzten Auszüge geben, ebenso behandelt, einen schwefelgelben Rückstand von krokonsaurem Salz, frei von Oxalsäure.

Dieselben Beobachtungen rücksichtlich der constanten Abwesenheit der Oxalsäure bei Zersetzung des rhodizonsauren Kalis hat auch Brodie (a. a. O.) gemacht; aber die von ihm Rhodizonsäure genannte Säure war aus reinem Kohlenoxyd-Kalium gewonnen und hatte nach seinen wenn auch schwankenden Analysen eine andere Zusammensetzung, nämlich im Kalisalz $C_{20}O_{16}K_6$. Da er nun der Krokonsäure dieselbe Formel wie der Verf. $C_{10}O_{10}$ zutheilt, so muss die Verwandlung der erstern in die letztere unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser vor sich gehen: $C_{20}O_{16}K_6 + 2\dot{H} + O_6 = 2. C_{10}K_2O_{10} + \dot{K}\dot{H}$.

Wie diese widersprechenden Angaben über die Zusammensetzung der Rhodizonsäure zu deuten sind, lässt sich vorläufig nicht absehen.

V.

Spaltung der Piperinsäure durch Kali.

Die durch Zersetzung des Piperins (s. dies. Journ. LXXII, 53) entstehende Piperinsäure ist nach A. Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 280) eine Substanz, welche in naher Beziehung zur Catechusäure steht. Diess lehrt ihr Verhalten gegen Kalihydrat.

Schmilzt man mit ein wenig Wasser vermischtes Kalihydrat und trägt Piperinsäure ein, so lange noch merkliche Gasentwickelung stattfindet, löst die erkaltete Masse in Wasser und übersättigt sie schwach mit Schwefelsäure, so scheidet sich eine schwarze huminartige Substanz ab und die Lösung enthält neben Essig- und Oxalsäure eine neue Säure, welche der Verf. *Protocatechusäure* nennt, wegen ihrer Aehnlichkeit mit der Catechusäure.

Man erhält sie, wenn das Filtrat von der huminartigen Substanz eingedampft und der Rückstand wiederholt mit Weingeist ausgekocht wird. Letzterer nimmt das Kalisalz der Säure auf, und aus diesem scheidet man die Säure durch Zusatz von Bleizucker zu der wässrigen Lösung desselben ab. Der anfangs gelblich fallende Niederschlag wird beseitigt und der nachher entstehende weisse wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das vom Schwefelblei ablaufende farblose Filtrat liefert beim Eindampfen garbenförmig gruppirte Krystalle und Blättchen der Säure. Diese hat folgende Eigenschaften:

Sie löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung giebt mit Bleizucker einen weissen flockigen in Essigsäure, Kali und Ammoniak löslichen Niederschlag, mit Chlorbaryum und

Ammoniak erst nach Zusatz von Weingeist eine Fällung, mit überschüssigen Basen an der Luft braune Färbung. Eisenchlorid färbt sie grün, nachheriger Zusatz von Kali dunkelroth und späterer Zusatz von Salzsäure violett. Reine Eisenoxydulsalzlösung verändert die Farbe nicht, aber enthält es Spuren Eisenoxyds, dann entsteht violette Farbe. Essigsaures Kupferoxyd bewirkt beim Erwärmen die Ausfällung eines rothen Pulvers, welches kein Oxydul ist. Silbernitrat und Ammoniak geben einen schwarzen Niederschlag.

Die Analyse der Säure und zweier Bleisalze führten zu der Formel $C_{14}H_6O_8 + 2\dot{H}$ für die krystallisirte Säure. Das eine Bleisalz, welches sich aus Essigsäure in krystallinischen Körnern ausschied, hatte die Zusammensetzung $C_{14}H_5PbO_8 + 2\dot{H}$ und verlor sein Wasser erst bei 140°, bei 100° dagegen nichts; das andere flockig ausgefällte hatte die Zusammensetzung $C_{14}H_4Pb_2O_8 + \dot{P}b\dot{H}$ bei 100°. Nach letzterem betrachtet der Verf. die Säure als zweibasige.

Erhitzt schmilzt die Protocatechusäure und zerlegt sich fast ohne Rückstand in Kohlensäure und Brenzcatechin: $C_{14}H_6O_8 - 2\ddot{C} = C_{12}H_6O_4$. Das Destillat erstarrt zu krystallinischen farblosen Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Aether sich leicht lösen, mit Eisenchlorid dunkelgrün, mit Weinsäure, Ammoniak und wenig Eisenchlorid violett sich färben und mit Bleizuckerlösung einen weissen Niederschlag geben.

Vergleicht man diese Säure mit der bisher als Catechusäure bezeichneten, so verhält sie sich dazu rücksichtlich ihrer Zusammensetzung wie ein homologes Glied, vorausgesetzt, dass Hagen's Formel $C_{16}H_8O_8 + 2\dot{H}$ oder Delff's Formel $C_{16}H_9O_9 + \dot{H}$ wasserfrei als $C_{16}H_8O_8$ ins Auge gefasst wird. Es scheint aber noch eine andere Catechusäure zu geben, welcher nach Zwenger's Analysen die Formel $C_{18}H_{10}O_8$ zukommt, also ein zweites homologes Glied darbietet.

Die Formel, welche Neubauer der Catechusäure zutheilt, $C_{17}H_{12}O_{10}$, betrachtet der Verf. nicht im Widerspruch stehend mit der vorigen Annahme; vielmehr müsse man

dieselbe in $C_{17}H_{11}O_{10}$ umändern und verdoppeln, dann erhalte man ein Gemisch der beiden Catechusäuren $C_{16}H_8O_8 + 2\dot{H}$ und $C_{18}H_{10}O_8 + 2\dot{H}$ in gleichen Aequivalenten, und das sei es, was Neubauer analysirt habe. Damit stimme die bei 100° getrocknete Säure $C_{17}H_8O_7$ überein, indem nämlich die eine $C_{18}H_{10}O_8$ anfangs 2 At. Wasser verliere, während die andere $C_{16}H_8O_6$ unverändert bleibe und daraus entstehe natürlich $C_{34}H_{18}O_{14} = 2.C_{17}H_8O_7$.

Wenn dem so ist, so besitzen wir also drei homologe Säuren, die sich sehr ähnlich sind:

Protocatechusäure	$C_{14}H_6O_8$.
Deuterocatechusäure	$C_{16}H_8O_8$.
Tritocatechusäure	$C_{18}H_{10}O_8$.

Die von Hesse neuerlich beschriebene Carbohydrochinonsäure (s. dies. Journ. LXXIX, 315) hat so viel Aehnlichkeit bei gleicher Zusammensetzung mit der Protocatechusäure, dass man beide für identisch halten müsste, wenn nicht das Product der trocknen Destillation derselben, obwohl isomer, doch verschieden wäre.

Die Spaltung der Piperinsäure durch Kali geht nach folgendem Schema vor sich:



$$C_{24}H_{10}O_8 + 16\dot{H} = C_{14}H_6O_8, C_4H_4O_4, C_4H_2O_8, 2\ddot{C} \text{ und } 14H.$$

Die bedeutende Menge der huminartigen Substanz scheint ein weiteres Veränderungsproduct der Protocatechusäure durch überschüssiges Alkali zu sein.

VI.

Umwandlung der Salicylsäure in Oxysalicylsäure und Oxyphenylsäure.

So wie es Lautemann früher (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 124) gelungen war, aus der Bijodsalicylsäure durch Erhitzen mit kohlensaurem Kali Gallussäure

d. h. Bioxysalicylsäure zu erhalten, so ist es ihm gelungen, aus der Monojodsalicylsäure auf diese Weise Oxysalicylsäure darzustellen (Ibid. p. 372).

Diese Säure krystallisirt in harten gut ausgebildeten Nadeln, die sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen und aus $\dot{H}.C_{14}H_5O_7$ bestehen. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau.

Bei 193° schmelzen die Krystalle und bei wenig höherer Temperatur zerfallen sie in Kohlensäure und Oxyphenylsäure ohne weiteres Nebenproduct. Die Oxyphenylsäure, $C_{12}H_6O_4$, ist wesentlich nichts anderes als Brenzcatechin, ihm ist jedoch bald mehr, bald weniger von dem isomeren Hydrochinon beigemengt.

Anm. d. Redact. Ob die von Strecker (siehe den vorstehenden Artikel) aus der Piperinsäure dargestellte Protocatechusäure mit der Oxysalicylsäure nur isomer oder identisch sei, lässt sich aus den spärlichen Angaben Lautemann's über die Reactionen der letzteren noch nicht ersehen. Die Entstehung von Brenzcatechin bei trockner Destillation stimmt ganz für Identität, die Reaction mit Eisenchlorid spricht dagegen. Es verdient dieser Gegenstand genauere Prüfung Seitens der im Besitz jener Säuren befindlichen Experimentatoren.

VII.

Notizen.

1) Bestimmung des Zinns in seinen Erzen.

Die gegenwärtig in der Praxis angewandten Methoden zur Bestimmung des Zinngehaltes der Zinnerze sind nicht sehr genau und weniger anwendbar auf arme Erze als auf solche, die durch mechanische Aufbereitung angereichert wurden. Man begnügt sich auf den Hütten mit rasch ausführbaren Versuchen, die nur annähernde Resultate geben,

weil eine genaue Zinnbestimmung bis jetzt selbst für den Chemiker eine schwierige Arbeit war.

Moisenet (*Compt. rend. t. LI, p.* 205) beschreibt ein praktisches Verfahren, das sich auf folgende fünf Operationen gründet:

1) Behandlung mit Königswasser; Reinigung des Erzes.

2) Reduction mit überschüssiger Kohle.

3) Lösung des Zinns und Eisens durch Chlorwasserstoffsäure.

4) Fällen des Zinns aus der salzsauren Lösung durch Zink.

5) Schmelzen des gefällten Zinns mittelst eines Bades aus Stearinsäure.

Die Fällung des Zinns durch Zink geht ziemlich rasch vor sich und wird nur in noch stark saurer Flüssigkeit beendigt. Das Chlorzinn und die Menge der freien Säure sind (ausser den elektrischen Wirkungen) von Einfluss auf die Form des Niederschlags. Man erhält, nach den Umständen glänzende Nadeln; Schuppen, theils glatt, theils mit gezahntem Rande, theils farnkrautartig gestreift und perlmutterglänzend; einen moosartigen Niederschlag; endlich einen schlammigen Niederschlag, der durch die eingeschlossenen Wasserstoffblasen ganz das Ansehen eines grauen Schwammes erhält. Dieser letztere Zustand charakterisirt immer das Ende einer Fällung, denn er entspricht einer sehr verdünnten Zinnlösung.

Den aus den Unreinigkeiten des käuflichen Zinks entspringenden Nachtheil vermeidet man dadurch, dass man das Zink in Gestalt eines Knopfes anwendet, den man an einem Kupferdraht in die Flüssigkeit hängt. Das Zinn schlägt sich um den Zinkknopf herum in Form einer nicht anhaftenden Hülle nieder, aus welcher man den Zinkknopf der mit den Unreinigkeiten bedeckt ist, welche dem angegriffenen Theil entsprechen, leicht herausnehmen kann.

Diese Zinnhülle wird in einer Porcellanschale mit einem Achatpistill zusammengedrückt, und die so erhaltene Masse unter Zusatz eines Stückchen Stearinkerze in einigen Minuten geschmolzen, Das erhaltene Korn ist reines Zinn.

Die häufigsten Gangarten in den Zinnlagern sind die einschliessenden Gebirgsarten, wie Granit, Porphyr, Schiefer; die nicht metallischen Mineralien Quarz, Feldspath, Turmalin, Glimmer, Flusspath, Chlorit und die metallischen Mineralien Pyrit, Arsenkies, Kupferkies, Kupferglanz, Eisenoxyd, Blende, Wolfram. Keine dieser Gangarten hindert die Anwendnng des beschriebenen Verfahrens.

---

2) Einige Reactionen der Kalk- und Magnesiasalze.

Die wichtige Rolle, welche Gyps und Dolomit in der Sedimentärformation spielen, veranlasste J. Sterry Hunt (*Compt. rend. t. XLVIII, p.* 1003) einige Versuche mit den Kalk- und Magnesiasalzen zu machen, in der Hoffnung, über die Entstehung der Gesteine Aufschluss zu erhalten.

Er kam zu folgenden Resultaten:

1) Wird eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron allmählich zu einer Kalk- und Magnesiasalze enthaltenden Flüssigkeit gesetzt, so fällt anfangs aller Kalk in Form von fast reinem Carbonat, dann doppelt-kohlensaure Magnesia, welche sich als wasserhaltiges Carbonat abscheidet.

2) Kohlensaurer Kalk erfordert zu seiner Lösung ungefähr 1000 Th. mit Kohlensäure gesättigtes Wasser; seine Löslichkeit wird viel vergrössert durch die Gegenwart von schwefelsaurem Natron oder schwefelsaurer Magnesia. Es bilden sich die Bicarbonate von Natron oder Magnesia mit schwefelsaurem Kalk, welcher gefällt wird, wenn man Alkohol zu den Lösungen giesst. Wenn man eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Kalk, der schwefelsaure Magnesia zugefügt ist, bei einer Temperatur zwischen 40 und 80° verdampft, so scheidet sich krystallinischer Gyps aus, während die Magnesia als Bicarbonat gelöst bleibt und sich nur bei weiter fortgeschrittener Verdampfung ausscheidet. Diese Reactionen finden auch statt bei Gegenwart von Kochsalz.

3) Wenn kohlensaures Magnesia-Hydrat bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk erhitzt wird, so entsteht ein Doppel-Carbonat von Kalk und Magnesia, welches identisch mit

dem Dolomit zu sein scheint. Der Verf. erhielt es durch Erhitzen auf 140—200° eines Gemenges der zwei Carbonate in Gegenwart von kohlensaurem Natron, Chlorcalcium oder Chlornatrium. Ein Theil der kohlensauren Magnesia geht immer in den Zustand des Magnesits über, der nicht fähig ist, in Verbindung mit dem kohlensauren Kalk zu treten.

Bei dem Versuche Marignac's, ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und Chlormagnesium auf 200° zu erhitzen, bildet sich Dolomit, gemengt mit Magnesit; bei Morlot's und Haidinger's Versuch dagegen, wo statt Chlormagnesium schwefelsaure Magnesia angewendet wurde, erhielt der Verf. nur Magnesit (der fast rein war), gemengt mit kohlensaurem und schwefelsauren Kalk.

Unter den Gyps-Epigenien muss es ohne Zweifel welche geben, die durch Verdampfung neutraler Wässer entstanden sind, welche wie das Meerwasser, die Elemente von schwefelsauren Kalk neben löslichen Chlorüren enthalten. Die meisten flözartig geschichteten Gypse finden sich aber mit magnesiahaltigen Kalksteinen, und es erklärt sich dieses auffallende Zusammenvorkommen von Gyps und magnesiahaltigen Carbonaten aus den angegebenen Reactionen.

---

3) Löslichkeit des kohlensauren, schwefelsauren und phosphorsauren Kalks in Ammoniaksalzen.

Man nimmt allgemein an, dass der kohlensaure Kalk nur in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser aufgelöst bleiben kann, und erklärt daraus die Bildung des Kalktuffs, der Tropfsteine etc.

Ch. Mène (*Compt. rend. t. LI, p.* 180) hat in Bezug auf die Löslichkeit der oben genannten Kalksalze folgende Beobachtungen gemacht.

Wenn man eine Chlorcalciumlösung mit kohlensaurem Natron oder Kali fällt, so erhält man einen weissen voluminösen Niederschlag von kohlensaurem Kalk; setzt man alsdann eine Lösung von Chlorammonium zu, so löst sich derselbe augenblicklich und so leicht auf, dass im umge-

kehrten Fall, d. h. wenn der Kalk in Gegenwart eines Ammoniaksalzes (ausser oxalsaurem Ammoniak) durch diese Mittel gefällt werden soll, gar kein Niederschlag erscheint, selbst nicht beim Kochen der Flüssigkeit, wobei nur Ammoniakgeruch zu bemerken ist. Unter denselben Umständen löst sich auch der phosphorsaure und der schwefelsaure Kalk. Die Reaction tritt sowohl mit schwefelsaurem und salpetersauren als mit salzsaurem Ammoniak ein; kohlensaures und phosphorsaures Ammoniak lösen den Niederschlag nicht wieder auf. Kohlensaures Natron und Kali im Ueberschuss zu dem kohlensauren Kalk gefügt lösen ihn, während die Bicarbonate dieser Basen ihn nicht lösen.

Bringt man natürlichen kohlensauren Kalk (Kreide von Meudon, Jurakalk etc.) in destillirtem Wasser mit einem Stück Salmiak nur während einigen Augenblicken zusammen und filtrirt, so erhält man durch oxalsaures Ammoniak einen reichlichen Niederschlag. Lässt man einen Knochen mit einem grossen Ueberschuss an Salmiaklösung einige Stunden digeriren, so wird er eben so weich, wie in einer Auflösung von Kohlensäuregas oder in einer Säure. Man kann durch oxalsaures Ammoniak nachweisen, dass fast aller Kalk gelöst ist, und der Versuch möchte sich zu zu einem interessanten Collegienversuch eignen.

Hieraus folgt, dass man bei Analysen zur Erkennung und Bestimmung der Kalksalze nur oxalsaures Ammoniak anwenden darf, und dass in den Mineralwässern, welche nicht sauer sind und ein Ammoniaksalz enthalten (Ammoniak und dessen Salze sind fast in allen Mineralwässern aufgefunden worden), die grosse Menge von kohlensaurem Kalk oder anderen Kalksalzen nur der Gegenwart dieses Ammoniaksalzes zuzuschreiben ist und nicht dem Umstand, dass Kohlensäure ein Alkalibicarbonat bildet, denn diese Bicarbonate lösen den kohlensauren Kalk nicht auf. Man muss ferner ein Wasser, welches viel Carbonate oder Kalksalze enthält, auf Ammoniaksalze untersuchen, weil letztere die Löslichkeit der Kalksalze erleichtern.

In der Natur, wo fast alle Wässer von organischen Ueberresten herrührende Ammoniaksalze enthalten, können

die Kalksteine sich lösen und durch Verdampfung des Wassers Niederschläge, Tropfsteine etc. bilden. Es scheint diess zugleich die Beobachtung zu erklären, dass die Mineralwässer im Allgemeinen nicht sauer sind, und dass die Luft in Tropfsteinhöhlen nicht mehr Kohlensäure enthält, als die an anderen Orten. Endlich ist es wahrscheinlich, dass die Pflanzen die Kalksalze nur aus einer Lösung der Kalksteine in den Ammoniaksalzen des Düngers etc. aufnehmen.

---

4) Ueber einige Eigenschaften des Nickels.

Ch. Tissier (*Compt. rend. t. L, p.* 106) hat einige Versuche mit Nickel gemacht, aus denen er den Schluss zieht, dass dasselbe nicht wie gewöhnlich geschieht in der Spannungsreihe unmittelbar neben das Eisen gestellt werden darf, mit dem es im Atomgewicht, seinen Verbindungen und besonders in seinen Salzen so viele Aehnlichkeit hat.

Geschmolzenes und gut gereinigtes Nickel fällte während 15 Stunden aus einer Lösung von Salmiak und Kupfervitriol (1 Th. Salze auf 10 Th. Wasser) kein Kupfer und verlor nichts an Gewicht. Eine Platte aus Aluminiumbronze nahm unter denselben Umständen um 0,060 Grm. ab und eine Neusilberplatte (Kupfer mit ⅓ Nickel) verlor 0,072 Grm.

Säuren greifen, ausser Salpetersäure, das geschmolzene Nickel in der Kälte nur sehr schwach an. Von 18 Grm. geschmolzenem Nickel lösten sich während 15 Stunden in einer mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnten Schwefelsäure nur 0,032 Grm., in käuflicher rauchender Salzsäure nur 0,15 Grm.

Vergleicht man diese Resultate mit denen, welche Eisen, Zink, Kupfer, Blei und Zinn unter den gleichen Umständen geben würden, so ergiebt sich, dass das Nickel höher als diese steht und sich dem Silber nähert, das gleichfalls nur von Salpetersäure angegriffen wird.

Da es ausserdem auch gut gewalzt und zu Draht gezogen werden kann und in diesem Zustande nach Wertheim's Versuchen sich seine Zähigkeit zu der des Eisens wie 90 : 70 verhält, so empfiehlt es der Verf. zu allgemeinerer Anwendung in der Technik.

---

5) Ueber den Peru-Guano.

Die auffällige Wirkung des Guanos auf den Ernteertrag, welche man gewöhnlich den reichen Stickstoffverbindungen desselben zuschreibt, kann nach Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 11) darin ihren Grund nicht immer haben. Denn wenn man zwei Stücken desselben Ackers, das eine mit Guano, das andere mit einer den Stickstoffgehalt desselben gleichkommenden Quantität Ammoniaksalzen düngt, ist der Ertrag beider oft sehr verschieden. Betrachtet man den anderen wesentlichen Düngbestandtheil des Guanos, die Phosphate, so kann auch in ihnen die schnelle Wirkung des Guanos allein nicht gesucht werden, denn ein Parallelversuch mit einer mehr als äquivalenten Menge Knochenmehl lehrt die geringe Wirkung des letzteren im ersten Jahre. Der Verf. ist daher der Ansicht, dass die rasche Wirkung des Guanos auf seinem Gehalt an Oxalsäure beruht, deren Quantität in den verschiedenen Guanosorten sehr wechselnd ist und im umgekehrten Verhältniss zu der vorhandenen Harnsäure zu stehen scheint. Zieht man Guano mit kaltem oder kochendem Wasser aus, so liefert das Filtrat viel neutrales oxalsaures und etwas phosphorsaures und schwefelsaures Ammoniak. Stellt man Guano mit Wasser eine Zeit lang hin, so ist nur wenig Oxalsäure, dagegen viel Phosphorsäure in der Lösung. Diess ist erklärlich, weil das zuerst gelöste Ammoniakoxalat sich mit dem phosphorsauren Kalk umsetzt; daher enthält die Lösung keine Spur Kalk. Da aber Ammoniakoxalat anf zwei- und dreibasig-phosphorsauren Kalk fast ganz ohne Wirkung ist, so muss ein anderes Salz die Lösung des Kalkphosphats bewerkstelligen, ehe es durch das

Oxalat zersetzt werden kann, und dieses ist das schwefelsaure Ammoniak. Sobald dieses etwas Kalkphosphat gelöst hat, wird der Kalk durch Oxalsäure niedergeschlagen und das schwefelsaure Ammoniak wieder regenerirt, es kann also von Neuem wirken. Directe Versuche lehren, dass ein Gemisch von oxalsaurem Ammoniak und phosphorsaurem Kalk, dem man ein wenig schwefelsaures Ammoniak oder Salmiak zusetzt, sehr schnell sich zersetzt, indem der phosphorsaure Kalk sich in oxalsauren Kalk verwandelt.

Inzwischen scheint die Umsetzung des Kalkphosphats im Guano nur anfangs sehr schnell und dann langsam vor zu gehen, wahrscheinlich weil später das Kalkoxalat das unzersetzte Phosphat überkleidet.

Wird das Wasser, welches man auf den Guano giesst, etwas durch Schwefelsäure angesäuert, so ist die Umsetzung sehr schnell ganz vollständig, und die Lösung enthält keine Oxalsäure mehr. Dasselbe wirkt Essigsäure, ja sogar kohlensaures Wasser.

Es wird daher sehr zweckmässig sein, wenn die Landwirthe den Guano vor dem Ausstreuen mit sehr verdünnter Schwefelsäure befeuchten, bis die feuchte Masse sauer reagirt.

Es ist ferner einleuchtend, dass die starke Befeuchtung des Guanos seinen Werth beim Aufbewahren sehr beeinträchtigt, indem das gebildete phosphorsaure Ammoniak durch Abdunsten Verlust an Ammoniak erleidet. Daher der bekannte Stickstoffverlust.

Es ist endlich klar, dass der Werth des Guanos durch Analyse nur dann richtig gewürdigt wird, wenn man die vorhandene Oxalsäure nicht ausser Augen lässt.

I.

Ueber die Producte, welche durch Einwirkung des Natriumamalgams auf Oxaläther gebildet werden.

Von

C. Löwig.

Zweite Abhandlung.

(Aus den Abhandlungen der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur. Abtheilung für Naturwissenschaften und Medicin. 1861. Heft II. Vom Verf. mitgetheilt.)

Desoxalsäure.

In der ersten Abhandlung*) habe ich mitgetheilt, dass die Krystalle, welche durch die Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxaläther aus der ätherischen Lösung erhalten werden, als der Aether einer neuen dreibasischen Säure, welche ich Desoxalsäure genannt habe, betrachtet werden können. Ich habe ferner bemerkt, dass sich die wässerige Lösung der Krystalle, auch nach sehr langem Stehen, nicht verändert, ja dass man dieselbe viele Stunden lang in einer zugeschmolzenen Röhre der Siedhitze des Wassers aussetzen kann, ohne dass dieselben in Weingeist und Desoxalsäure zerfallen, dass dagegen die Zersetzung sogleich und unter Wärmeentwickelung eintritt, wenn die Krystalle des Desoxaläthers mit einer wässerigen Kalilösung zusammengebracht werden.

*) Dies. Journ. LXXXIII, 129.

Saures desoxalsaures Kali. Wird die alkalische Lösung der Desoxalsäure mit Essigsäure übersättigt, so scheidet sich nach einigem Stehen ein blendend weisses Salz in harten Krystallkrusten von saurem desoxalsauren Kali aus, welches durch Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten wird. Lässt man das Salz aus der sehr verdünnten Lösung durch freiwillige Verdunstung krystallisiren, so erhält man ziemlich grosse Krystalle. Dasselbe erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust, verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne eine Zersetzung zu erleiden; auf dem Platinblech erhitzt, bläht es sich auf und hinterlässt einen schwammigen, kohligen Rückstand. Das Salz schmeckt schwach sauer und bedarf 19,4 Theile Wasser von 16° zur Lösung.

0,471 Salz gaben 0,478 schwefelsaures Kali = 33,28 KO.

0,583 Salz gaben, bei 100° getrocknet, 0,358 schwefelsaures Kali = 32,25 KO.

Nach der Formel 2KO, HO, $C_{10}H_2O_{13}$ besteht das Salz aus

2 At. KO	= 94,4	34,8	33,25	33,28
1 - HO	= 9,0			
$C_{10}H_2O_{13}$	= 167,0			
	270,4			

Die Formel verlangt demnach über 1,5 p.C. Kali mehr, als die Analyse gegeben. Da das Salz vollkommen rein war und die Analyse mit aller Vorsicht ausgeführt wurde, so kann die Differenz nicht in einem Beobachtungsfehler gesucht werden. Nimmt man aber an, das Salz bestehe aus 2KO, HO, $C_{10}H_4O_{14}$, so ist seine Procentzusammensetzung:

2 At. KO	= 94,4	33,7
1 - HO	= 9,0	
$C_{10}H_4O_{14}$	= 179,0	
	282,4	

Das mit dem sauren Kalisalz dargestellte *Silbersalz*, erhalten durch Fällung einer mässig concentrirten warmen Lösung des ersteren mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd, gab, auf den Silbergehalt untersucht, folgende Resultate:

0,486 Salz gaben 0,305 Silber = 62,75 Ag.
0,588 Salz gaben 0,369 Silber = 62,74 Ag.
0,3835 Salz gaben 0,241 Silber = 62,94 Ag.
Die Formel $3AgO, C_{10}H_3O_{12}$ verlangt 62,91 Silber.

3 At. Ag.	= 324	62,91
$C_{10}H_3O_{16}$	= 191	
	515	

Das mit dem sauren Kalisalz und salpetersaurem Bleioxyd dargestellte *Bleisalz*, bei 120° getrocknet, wurde zusammengesetzt gefunden aus: 65,40 PbO + 34,60 Säure, oder:

3 PbO	= 334,5	65,53	65,40
$C_{10}H_4O_{14}$	= 176,0		
	510,5		

womit auch die früheren Analysen übereinstimmen.

Entspricht nun die Zusammensetzung der Säure der Formel $C_{10}H_3O_{13}$, so müssen Kali- und Bleisalz noch 1 At. Wasser enthalten, was nicht wahrscheinlich ist. In dem Desoxaläther kann aber nur eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_3O_{13}$ angenommen werden. Ist aber die Formel der Säure im Kali- und Bleisalz $C_{10}H_4O_{14}$, so muss bei der Behandlung der Krystalle mit Kali 1 At. Wasser aufgenommen werden, welches aber im Silbersalz wieder ausgetreten. Ich betrachte daher die Frage noch als eine offene. Ihre Entscheidung ist jedoch von Wichtigkeit, wie sich aus den folgenden Versuchen ergeben wird, und welche das Wesentliche der gegenwärtigen Mittheilung ausmachen. Vorher will ich erwähnen, dass 10 Theile Wasser von 16° 1 Theil Desoxaläther lösen, und dass die wässerige Lösung unter den bekannten Bedingungen auf Kupfersalze ebenso reducirend wirkt, wie Frucht- und Traubenzucker. Man erhält eine blaue Lösung, aus welcher sich schon in der Kälte Kupferoxydul ausscheidet, ein Verhalten, welches die reine Desoxalsäure nur nach langem Kochen zeigt, wie diess auch bei der Weinsäure der Fall ist.

Uebergang der Desoxalsäure in Traubensäure.

Wird eine verdünnte, mit ein wenig Schwefelsäure vermischte Lösung des Desoxaläthers in einer zugeschmol-

zenen Röhre längere Zeit der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt, so bleibt dieselbe vollkommen wasserklar, und öffnet man die Röhre nach dem Erkalten, so entweicht unter Explosion und heftigem Brausen reine Kohlensäure. Der Desoxaläther ist vollkommen verschwunden und die Lösung enthält ausser Weingeist eine von der Desoxalsäure verschiedene Säure. Entfernt man die Schwefelsäure genau durch Barytlösung so, dass weder Schwefelsäure noch Chlorbaryum eine Trübung hervorbringen, dampft man die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade ab und überlässt sie dann unter der Glocke über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung, so bilden sich in der concentrirten, etwas dicklichen Flüssigkeit vollkommen durchsichtige, säulenförmige Krystalle, welche man durch Auspressen und Umkrystallisiren ganz rein erhält. Die Krystalle besitzen einen stark sauren Geschmack und geben sich schon nach dem äusseren Ansehen als Traubensäure zu erkennen. Sie kommt in allen Eigenschaften, in der Löslichkeit in Wasser, in ihrem Verhalten zu Kalk- und Gypswasser mit der Traubensäure überein. Die Krystalle werden in der Wärme trübe; sättigt man einen Theil der wässerigen Lösung mit Kali und setzt gleich viel nicht gesättigte Säure hinzu, so entsteht sogleich ein reichlicher blendend weisser, krystallinischer Niederschlag von saurem traubensauren Kali. Auch Professor Duflos hat die Säure genau mit der Traubensäure verglichen und nicht eine abweichende Eigenschaft finden können. Die Analysen des *Silber*-, *Blei*- und des *sauren Kalisalzes* bestätigen ebenfalls die Identität mit der Traubensäure.

Das *Silbersalz.* Dasselbe wurde erhalten durch Fällung einer mässig concentrirten warmen Lösung des sauren Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschusse. Es scheidet sich als ein schweres, krystallinisches Pulver aus; es wurde in mässiger Wärme getrocknet und noch einige Zeit über Schwefelsäure bei abgehaltenem Lichte stehen gelassen. Beim Erhitzen verbrennt das Salz ganz ruhig unter schwachem Aufblähen und

hinterlässt das Silber als blendend weisse, glänzende, sehr lockere Masse.

0,625 Salz gaben 0,371 Silber = 59,36 Ag.
0,751 Salz gaben 0,447 Silber = 59,52 Ag.
0,687 Salz gaben 0,409 Silber = 59,53 Ag.
0,337 Salz gaben 0,203 Silber = 59,63 Ag.
1,523 Salz gaben:
0,740 Kohlensäure = 13,06 C.
0,172 Wasser = 1,23 H.
1,213 Salz gaben:
0,584 Kohlensäure = 13,03 C.
0,130 Wasser = 1,18 H.

oder:

2 At. Ag. =	216	59,34	59,36	59,52	59,53	59,63
8 - C =	48	13,19	13,06	13,18		
4 - H =	4	1,10	1,23	1,18		
12 - O =	96	26,37				
	364	100,00				

Das *Bleisalz* scheidet sich als blendend weisses krystallinisches Pulver aus, wenn zu der Lösung des warmen Kalisalzes eine warme Lösung von salpetersaurem Bleioxyd gesetzt wird. Bei 100° getrocknet, gab das Salz folgendes Resultat:

0,530 Salz gaben 0,453 schwefelsaures Bleioxyd = 62,98 PbO.

Das traubensaure Bleioxyd verlangt 62,92 PbO.

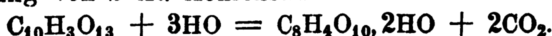
2 At. PbO =	224	62,92	62,98
$C_8H_4O_{10}$ =	132	37,08	
	356	100,00	

Das *saure Kalisalz.* 0,457 Salz gaben 0,113 schwefelsaures Kali = 24,70 KO.

oder:

1 At. KO =	47,2	25,08	24,70
$C_8H_5O_{11}$ =	141,0	74,92	
	188,2	100,00	

Fragt man nun, wie entsteht die Traubensäure aus der Desoxalsäure, so ist die Antwort eine sehr einfache. Die 3basische Desoxalsäure zerfällt unter Aufnahme von 1 At. Wasser in die 2basische Traubensäure unter Ausscheidung von 2 At. Kohlensäure:



$$C_{10}H_3O_{13} + 3HO = C_8H_4O_{10}, 2HO + 2CO_2.$$

Ist aber die Zusammensetzung der Desoxalsäure $C_{10}H_4O_{14} + 3HO$, so treten aus 2 At. CO_2 und 1 At. HO. Man könnte dann die Desoxalsäure besser Traubencarbonsäure nennen.

Ebenso wie die Schwefelsäure bewirkt auch ein wenig verdünnte Salzsäure die Ueberführung der Desoxalsäure in Traubensäure. Man entfernt die Salzsäure durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd; zeigt eine abfiltrirte Probe Silberoxyd, so fällt man dasselbe vorsichtig durch verdünnte Salzsäure. Aber schon in der ersten Abhandlung habe ich angegeben, dass sich die Desoxalsäure leicht zersetze; ich bemerkte nämlich, dass, wenn die wässerige Lösung der Säure auf dem Wasserbade bei 100° abgedampft wird, sich, wenn dieselbe Syrupconsistenz angenommen, bei der genannten Temperatur eine fortwährende Gasentwickelung einstellt, welche die Masse aufbläht, weshalb ich auch angegeben habe, dass das Abdampfen bei gelinder Wärme und später unter der Glocke erfolgen müsse, wo dann die Säure zuletzt krystallisirt. In der That zerfällt die Desoxalsäure in der wässerigen Lösung, wenn sie in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt wird, auch ohne Zusatz einer Säure, in Traubensäure und Kohlensäure. Da aber der Desoxaläther unter den gleichen Bedingungen keine Veränderung erleidet, so scheint die Wirkung der Schwefelsäure oder Salzsäure in der ersten Linie darin zu bestehen, dass sie das Zerfallen des Aethers in Weingeist und Desoxalsäure veranlassen, sei es durch sogenannte katalytische Einwirkung oder durch chemische Beziehung zu dem Aethyloxyd, und dann die Zersetzung der Desoxalsäure in Kohlensäure und Traubensäure beschleunigen, ebenso wie der Uebergang der Meconsäure in Komensäure durch etwas Salzsäure begünstigt wird.

Soll jedoch die Desoxalsäure so vollständig als möglich in Traubensäure übergeführt werden, so sind folgende Bedingungen zu erfüllen: 1) muss die Lösung des Desoxaläthers sehr verdünnt sein, 2) Einschliessung der Lösung in einer Röhre, und 3) eine mindestens 8 Stunden

lange Einwirkung einer Temperatur des siedenden Wassers. Man legt daher am besten die Röhre in das Wasserbad und erhält das Wasser in fortwährendem Kochen. Ist die Auflösung concentrirt, so findet stets nur eine theilweise Zersetzung statt, und ich habe Gründe, zu vermuthen, dass noch ein Glied zwischen der Desoxalsäure und Traubensäure, vielleicht auch eine Verbindung beider gebildet wird. Ist die Lösung zu concentrirt, so wirkt die Kohlensäure, wenn sie eine gewisse Tension erreicht hat, durch ihren Druck der weiteren Zersetzung entgegen. Die Ermittelung der Bedingungen, unter welchen die möglichst vollständige Ueberführung der Desoxalsäure in Traubensäure erfolgt, hat viel Material verlangt, und ich will einige der vielen Versuche mittheilen, welche ich in dieser Beziehung angestellt habe. Vorher will ich aber noch eine Reaction angeben, wodurch man die Desoxalsäure leicht von der Wein- und Traubensäure unterscheiden kann. Setzt man nämlich zu der Lösung der Desoxalsäure Kalkwasser im Ueberschuss und löst den voluminösen Niederschlag in einigen Tropfen Salzsäure, so scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak der desoxalsaure Kalk momentan flockig aus, während bekanntlich der traubensaure Kalk erst nach einigen Secunden wieder erscheint und als schweres krystallinisches Pulver gefällt wird, welches sich zum Theil hart an die Wandungen des Glases anlegt. Wenn nur Spuren von Desoxalsäure mit der Traubensäure gemischt sind, so kann man dieselben durch die genannte Reaction noch erkennen. Ferner scheidet sich aus einem Gemenge beider Säuren saures traubensaures Kali auch selbst aus concentrirter Lösung nicht sogleich aus, und ist die Desoxalsäure im Ueberschuss, so verhindert sie ganz die Bildung desselben; ehe ich diese Verhältnisse genau kannte, glaubte ich es mit einer neuen, mit der Wein- oder Traubensäure isomeren Säure zu thun zu haben.

10 Gramm Desoxaläther wurden in 50 Gramm warmen Wasser gelöst und mit 2—3 Gramm gewöhnlicher verdünnter Schwefelsäure in einer zugeschmolzenen Röhre 6 Stunden in kochendem Wasser liegen gelassen. Beim

Oeffnen der erkalteten Röhre entwickelte sich unter starkem Knall Kohlensäure mit solcher Heftigkeit, dass ein Theil der Lösung aus der Röhre geschleudert wurde. Nachdem die Schwefelsäure genau entfernt war, wurde die stark sauer schmeckende Lösung durch Abdampfen concentrirt, ein Theil derselben mit kohlensaurem Kali genau gesättigt und mit gleich viel nicht gesättigter vermischt. Aber selbst nach 24 Stunden fand noch keine Ausscheidung von saurem traubensauren Kali statt, und durch Kalkwasser konnte sogleich unveränderte Desoxalsäure nachgewiesen werden. Das mit der sauren Flüssigkeit dargestellte Silbersalz enthielt 60,8 bis 61 p.C. Silber.

0,386 Salz gaben 0,235 Silber = 60,8 Ag.

0,505 Salz gaben 0,309 Silber = 61 Ag.

10 Gramm Desoxaläther wurden in 100 Gramm Wasser gelöst, auf gleiche Weise 8 Stunden lang der Siedhitze des Wassers ausgesetzt. Nach dem Erkalten wurde die Spitze der Röhre abgefeilt, nach der Entwickelung der Kohlensäure die Röhre zugeschmolzen und abermals während 4 Stunden in kochendem Wasser liegen gelassen. Die Röhre wurde hierauf mit Eis und Salz stark abgekühlt. Beim Oeffnen derselben zeigte sich eine mindestens ebenso starke Entwickelung der Kohlensäure, als das erstemal. Dieselbe wurde nun in heisses Wasser gebracht, so lange in demselben gelassen, bis die Kohlensäure vollständig entfernt war, dann die Röhre zum drittenmale zugeschmolzen und wieder 4 Stunden lang im Wasserbade gelassen. Beim Oeffnen hatte die Gasentwickelung sehr nachgelassen, obschon die Kohlensäure noch starkes Aufbrausen veranlasste. Nach der Entfernung der Schwefelsäure konnte schon in der verdünnten Lösung durch Kalkwasser und Kali Traubensäure nachgewiesen werden. Nach dem Verdampfen blieb die concentrirte Lösung dünnflüssig und unter der Glocke krystallisirte die Traubensäure schon nach einigen Stunden in wohl ausgebildeten Krystallen. Auch entsprach die erhaltene Menge annähernd dem angewandten Desoxaläther. Jedoch blieb noch eine kleine Menge einer syrupdicken, stark sauren Mutterlauge; diese Säure ist aber keine Desoxalsäure, sie giebt kein schwer-

lösliches saures Kalisalz. Mit Kalkwasser vermischt entsteht sogleich ein starker Niederschlag, der aber aus der Lösung in ein wenig Salzsäure, durch Ammoniak selbst nach langem Stehen nicht mehr erscheint. Das Silbersalz dieser Säure enthielt 59,8 p.C. Silber.

0,598 Salz gaben 0,358 Silber = 59,8 Ag.

Fast vollständig ist die Zersetzung der Desoxalsäure in 8 Stunden beendigt, wenn man nur 5—6 Gramm in 100—120 Gramm Wasser löst. Bringt man 8—9 Röhren auf einmal ins Wasserbad, so kann man sich leicht 10—14 Gramm ganz reine Traubensäure bereiten.

Kocht man eine verdünnte, mit ein wenig Schwefelsäure versetzte Lösung von Desoxaläther unter Ersetzung des verdampfenden Wassers in einer Platinschale, so wird kaum eine Gasentwickelung wahrgenommen; dieselbe tritt erst sichtbar ein, wenn die Lösung ziemlich weit auf dem Wasserbade abgedampft ist und folglich die Schwefelsäure im concentrirten Zustande einwirkt. Umrühren mit einem Glasstabe befördert sehr merklich die Gasentwickelung, sie geht jedoch nur sehr langsam von statten. Wendet man statt Schwefelsäure Salzsäure an, so beginnt die Entwickelung von Kohlensäure auch nur dann, wenn sich die Flüssigkeit concentrirt hat. Lässt man das Ganze unter Umrühren so lange auf dem Wasserbade, bis sich die Salzsäure vollständig verflüchtigt hat, so bleibt eine syrupdicke, nach dem Erkalten spröde und leicht zerreibliche Masse, welche in Wasser leicht löslich ist. Ueberlässt man die concentrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung, so erhält man eine ziemlich reichliche Krystallisation von Traubensäure; der grösste Theil bildet jedoch eine syrupartige Säure, welche unter der Glocke zu einer durchsichtigen Masse eintrocknet, und deren Silbersalz die gleiche Menge Silber enthält, wie das traubensaure Silberoxyd. Während aber bei den Versuchen in der Röhre die Flüssigkeit vollkommen farblos bleibt, tritt bei dem Kochen und Eindampfen mit der Salz- oder Schwefelsäure stets eine dunkle Färbung ein.

Neben dem krystallisirbaren Desoxaläther bildet sich bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxal-

äther auch ein syrupartiger Aether, dessen Säure die gleiche Zusammensetzung hat, wie die des festen Aethers. Derselbe mischt sich mit rauchender Salzsäure zu einer klaren Flüssigkeit und wird durch Wasser wieder ausgefällt. Die Lösung in concentrirter Salzsäure entwickelt schon in gelinder Wärme reichlich Kohlensäure. Dampft man die Lösung so lange auf dem Wasserbade ab, bis sämmtliche Salzsäure gänzlich verflüchtigt ist, so bleibt ein syrupdicker, stark sauer schmeckender Rückstand, welcher unter der Glocke nach und nach zu einer gelben, durchsichtigen Masse eintrocknet, ohne jede Spur von Krystallisation. Diese Säure, welche leicht in Wasser löslich, unterscheidet sich von der Traubensäure und Desoxalsäure durch das Verhalten zu Kalkwasser. Löst man den mit überschüssigem Kalkwasser erhaltenen weissen voluminösen Niederschlag in einigen Tropfen Salzsäure, so wird durch Ammoniak keine Fällung mehr bewirkt. Von der Weinsäure unterscheidet sich die Säure, abgesehen davon, dass sie nicht krystallisirt, auch dadurch, dass sie mit Kali kein schwer lösliches saures Salz bildet.

0,497 Silbersalz dieser Säure gaben 0,296 Silber = 59,50 Ag.

Nach dieser Analyse hat die Säure die gleiche Zusammensetzung, wie die Trauben- oder Weinsäure und würde mit denselben isomer sein. Ob daraus geschlossen werden kann, dass die Säure in dem flüssigen Aether ebenfalls eine von der Desoxalsäure verschiedene, aber mit derselben isomere sei, lasse ich dahingestellt, indem nur weitere Untersuchungen die Frage entscheiden können.

Das Zerfallen der Desoxalsäure in Traubensäure und Kohlensäure ist eine für die Pflanzenphysiologie, zunächst in Betreff der Bildung der sogenannten Fruchtsäuren, aber auch in Beziehung der Bildung organischer Verbindungen, im Allgemeinen wichtige Thatsache, indem zum erstenmal aus dem Material, welches den Pflanzen zur Bildung ihrer Verbindungen dient, eine der interessantesten organischen Säuren gewonnen wurde, und da die Traubensäure wieder

in Weinsäure und Antiweinsäure zerlegt werden kann, so hat der eingeschlagene Weg auch zur künstlichen Darstellung der Weinsäure geführt. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass wenn der traubensaure oder weinsaure Aether der langsamen reducirenden Einwirkung des Natriumamalgams ausgesetzt wird, noch andere zur Gruppe der Fruchtsäuren gehörige Säuren erhalten werden können. So kann, wie schon Liebig*) bemerkt, durch Austreten von 2 At. Sauerstoff aus der Weinsäure Aepfelsäure entstehen. Mag man über die Constitution der Traubensäure verschiedener Ansicht sein, so muss ich doch daran festhalten, dass sich die Bildung der Desoxalsäure am einfachsten erklärt, wenn man annimmt, dass die Oxalsäure zunächst zu $C_{10}O_{10}$ reducirt wird und $C_{10}O_{10} + 3HO$ sich zu Desoxalsäure vereinigen, und dass der Aether an deren Bildung keinen Theil hat, indem er ja mit der neuen Säure verbunden bleibt; er dient nur dazu, die Oxalsäure in einer passenden Form der Einwirkung des Natriums zugänglich zu machen. Es würde dann weiter geschlossen werden können, dass die Verbindungen, welche zuerst durch Reduction der Kohlensäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers entstehen, durch Austreten von Kohlensäure oder von Sauerstoff, oder von beiden zugleich in neue Verbindungen des Pflanzenreichs übergehen.

Die Ansicht, dass die Traubensäure oder Weinsäure eine gepaarte Oxalsäure darstellt, hat viel Wahrscheinlichkeit für sich; dafür spricht besonders das Zerfallen derselben in Oxal- und Essigsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat. Bezeichnet man daher die Weinsäure mit $2HO, C_4H_4O_4, 2C_2O_3$, so lässt sich, in Betracht, dass auch die Desoxalsäure beim Erhitzen mit Kalihydrat Oxalsäure und Essigsäure liefert, die Desoxalsäure bezeichnen mit $3HO, C_4H_2O_4, 3C_2O_3$, und es würde sich die Eigenschaft der Weinsäure, 2 At., und die der Desoxalsäure, 3 At. Basen zu sättigen, leicht erklären. Aber dann sollte man erwarten, dass bei der Destillation des normalen Weinäthers Oxaläther gebildet werden müsste; diess ist aber nicht der

*) Annalen der Pharmacie 113, 13.

Fall. Ebenso wenig entsteht Oxaläther bei der Destillation des Desoxaläthers. Ich habe hier eine Angabe in meiner ersten Abhandlung zu berichtigen. Ich habe daselbst angegeben, dass sich der Desoxaläther in einer Retorte nicht ohne Zersetzung verflüchtigen lasse, indem er in eine scharfe, kohlige Masse verwandelt werde. Diese Angabe bezieht sich nur auf den syrupdicken Aether. Der Desoxaläther hinterlässt bei der Destillation nur eine Spur eines kohligen Rückstandes. Das Destillat ist dickölig, schmeckt bitter und giebt beim Schütteln mit Ammoniak kein Oxamid; es scheint aber auch keine Desoxalsäure zu enthalten; ich werde in einer späteren Abhandlung darauf zurückkommen. Aber auch angenommen, die Weinsäure verdanke ihre 2basische Natur 2 At. Oxalsäure, und es enthielte die Desoxalsäure 3 At. Oxalsäure, so könnte die Bildung der Desoxalsäure nur darin bestehen, dass zu diesen 3 At. Oxalsäure noch die Atomgruppe $C_4H_3O_4$ hinzutrete. Wenn man daran festhält, dass das Aethyloxyd an der Bildung der Desoxalsäure keinen Theil hat, so kann die Gruppe $C_4H_3O_4$ nur entstehen durch Reduction von 2 At. Oxalsäure zu C_4O. Trèten hierzu die Elemente von 3 At. Wasser, so erhält man $C_4H_3O_4$. Bevor also die durch die Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxaläther erhaltene Masse mit Wasser in Berührung kommt, muss die Verbindung, welche den Desoxaläther bildet, aus $3AeO + C_4O, 3C_2O_3$ bestehen. Bei dem Uebergang der Desoxalsäure in Traubensäure muss dann 1 At. Wasser zersetzt werden, und während aus $C_4H_3O_4$ die Gruppe $C_4H_4O_4$ entsteht, wird 1 At. Oxalsäure durch den Sauerstoff des Wassers zu Kohlensäure oxydirt. Es ist aber in hohem Grade unwahrscheinlich, dass ein Theil Oxalsäure fast ganz reducirt werde, während ein anderer Theil unverändert bleibt, und ich glaube daher nicht, dass die Desoxalsäure schon fertig gebildete Oxalsäure enthält. Dass sich beim Schmelzen derselben mit Kalihydrat Oxalsäure bildet, ist noch kein Beweis, dass dieselbe schon als solche in der Desoxalsäure vorhanden. Wenn aber in der That die Desoxalsäure keine Oxalsäure enthält, so ist natürlich die Annahme derselben in der Weinsäure oder

Traubensäure ebenfalls nicht statthaft. Viel mehr Wahrscheinlichkeit hat die Annahme, dass durch die Einwirkung des Natriumamalgams aus 5 At. Oxaläther durch Verlust von 5 At. Sauerstoff ein zusammengesetzter Aether von der Zusammensetzung $5AeO + C_{10}O_{10}$ gebildet wird, und dass derselbe durch Aufnahme von 5 At. HO in 2 At. Weingeist und 1 At. Desoxaläther zerfällt,

$$5AeO, C_{10}O_{10} + 5HO = 2(AeO, HO) + 3AeO, C_{10}H_2O_{12},$$

eine Annahme, welche jede Hypothese ausschliesst. In der folgenden Abhandlung werde ich Versuche anführen, welche ich zur Entscheidung dieser Frage angestellt, aber noch nicht beendigt habe.

Meine Zeit erlaubte es mir bis jetzt noch nicht, eine nähere Untersuchung der in Aether unlöslichen und in Wasser löslichen Masse vorzunehmen, welche bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxaläther gebildet wird. Ich will jedoch erwähnen, da ich auf eine längere Zeit verhindert bin, die Versuche fortzusetzen, dass sich in derselben ein Körper vorfindet, der süss schmeckt, durch Hefe in Kohlensäure und Weingeist zerfällt, und Kupfersalze unter den bekannten Bedingungen reducirt, wie Trauben- und Fruchtzucker. Ich glaube mich daher zu der Annahme berechtigt, dass bei der Zersetzung des Oxaläthers auch ein gährungsfähiger Zucker entsteht, an dessen Bildung das Aethyloxyd ohne Zweifel einen wesentlichen Antheil hat.

Noch einige Worte über die Bildung des Ameisenäthers bei der Darstellung des Oxaläthers.

In der ersten Abhandlung in dieser Zeitschrift habe ich mitgetheilt, dass man bei der Darstellung des Oxaläthers nach der dort angegebenen Methode neben Oxaläther noch eine reichliche Menge Ameisenäther erhält und dass sich auch eine kleine Quantität Kohlensäureäther bilde; es konnten aber immer nur kleine Spuren des letzteren nachgewiesen werden, ja sehr oft war auch diess nicht möglich, woraus von selbst folgt, dass seine Bildung nicht im Zusammenhange mit der des Ameisenäthers steht.

Ich habe daher des Kohlensäureäthers nur vorübergehend Erwähnung gethan und mich auch auf keine Erklärung der Ameisenätherbildung eingelassen, indem ich die Herren Stud. Pinzger und Hornung veranlasste, die Bedingungen näher zu ermitteln, unter welchen derselbe entsteht, und gleichzeitig ihre Aufmerksamkeit auf den Kohlensäureäther zu richten. Das Folgende enthält in der Kürze die Hauptresultate ihrer Untersuchung. Zuerst will ich anführen, dass der Zusatz einer neuen Menge Weingeist zu der Mischung, wenn der Siedpunkt auf 110° gestiegen, nicht nöthig ist, indem man kein Loth Oxaläther weniger erhält, wenn man ohne einen zweiten Zusatz von Weingeist die Destillation ohne Unterbrechung zu Ende führt; ja, man erhält eher mehr, weil der Weingeist, der zuerst überdestillirt, eine beträchtliche Menge Oxaläther gelöst enthält. Zu dem ersten Destillate, welches sauer reagirt, setzt man in kleinen Quantitäten trockenes kohlensaures Kali so lange, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt; das kohlensaure Kali zieht auch das vorhandene Wasser an und es bilden sich dann 2 Schichten, von denen die obere ein Gemenge von Ameisenäther und Oxaläther ist, und welche, so wie das Brausen aufhört, sogleich von der unteren getrennt und der fractionirten Destillation auf die in der ersten Abhandlung angegebene Weise unterworfen wird.

Unterwirft man ein Gemenge von 2 Pfd. entwässerter Oxalsäure mit $1\frac{3}{4}$ bis 2 Pfd. wasserfreiem Weingeist der Destillation und unterbricht man dieselbe in dem Momente, in dem die Bildung des Ameisenäthers beginnt, oder auch etwas früher, indem man den Kolben aus dem Sandbade entfernt, so enthält die Mischung neben Oxaläther eine reichliche Menge Aetheroxalsäure. Diese bildet sich ohne Zweifel schon in einer niedrigeren Temperatur. Bei 135° —140° kann sie aber nicht bestehen und nun zerfällt sie in Kohlensäure und Ameisenäther:



$$AeO, HO, 2C_2O_3 = AeO, C_2HO_3 + 2CO_2.$$

So wie die Bildung des Ameisenäthers beginnt, findet eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure statt, so dass man in kurzer Zeit grosse Gasometer damit anfüllen

kann. Diese Entwickelung nimmt in dem Verhältnisse ab, als die Bildung des Ameisenäthers schwächer wird, und hört bei 160° ganz auf; was nun übergeht, ist reiner Oxaläther; jedoch geht mit dem Ameisenäther fortwährend Oxaläther über. Besonders im Anfange entweicht auch etwas Kohlenoxyd, aber nur wenig im Vergleich zur Kohlensäure, woraus hervorgeht, dass auch ein Theil Oxalsäure unabhängig von der Bildung des Ameisenäthers in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Unterwirft man ein Gemenge von reinem Oxaläther mit entwässerter Oxalsäure einer Destillation, so erhält man ebenfalls Ameisenäther, es gelingt aber nicht, den Oxaläther ganz in denselben überzuführen. Da der so erhaltene Ameisenäther von auffallender Reinheit ist und sich derselbe in sehr beträchtlicher Menge bildet, so kann man diese Methode benutzen zur Darstellung von reiner Ameisensäure, indem der Ameisenäther schon durch längeres Stehen und Schütteln mit Wasser ganz in Ameisensäure und Weingeist zerfällt. Zersetzt man die Oxalsäure unter Mitwirkung des Glycerins, und wendet man dasselbe nicht chemisch rein an, so hat die erhaltene Säure immer noch einen unangenehmen Fettgeruch, und deshalb gebe ich meiner Methode den Vorzug, indem sie auch einfacher ist.

II.

Ueber die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen.

Von

N. Zinin.

(A. d. *Bullet. de l'acad. d. Sc. de St. Pétersbourg, t. III.*)

Am 16. November des vorigen Jahres hatte ich die Ehre, der Academie eine Arbeit über das Benzil vorzulegen, welche in dem am 31. December ausgegebenen

Bulletin erschienen und daraus in Nr. 12 des Chemischen Centralblattes vom 13. März abgedruckt ist (s. d. Journ. LXXXII, 446); in ihr wird die directe Einführung von Wasserstoff in organische Körper bei der Umwandlung des Benzils in Benzoin durch Hülfe von Chlorwasserstoffsäure und Zink als reine Reaction beschrieben. Weder die Idee noch das Factum einer solchen Einführung ist neu, denn z. B. die Verwandlung von Azobenzid in Benzidin und von Acetylen in ölbildendes Gas sind solche Reactionen. Jetzt nun lese ich in dem eben erhaltenen, am 3. April ausgegebenen Aprilhefte der Annalen der Chemie und Pharmacie p. 122, eine „briefliche Mittheilung“ von Professor Kolbe, in welcher er anzeigt, dass er seit Kurzem mit einer *neuen Versuchsreihe* beschäftigt sei, welche die *directe Einführung* von Wasserstoff in *wasserstoffarme* organische Verbindungen vermittelst Salzsäure und Natriumamalgams bezwecke. In dieser Mittheilung ist noch kein concreter Fall von einer directen Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen angeführt, es wird aber die Wirkung der Salzsäure und des Natriums auf Benzoesäure besprochen, und diess nöthigt mich, der Academie eine noch unvollendete Arbeit über die Einführung von Wasserstoff in das aus Benzil durch dieselbe Reaction gebildete Benzoin, so wie auch über die Einwirkung von Salzsäure und Zink auf das Bittermandelöl vorzulegen. In meiner letzten Arbeit ist angeführt, dass bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Zink auf eine alkoholische Benzillösung Benzoin herauskrystallisirt, *wenn die Reaction nicht zu weit geführt worden war;* lässt man aber die Reaction weiter gehen, also auch auf das gebildete Benzoin sich erstrecken, so verwandelt sich das letztere in eine neue Substanz. Sehr leicht gelang mir diese Operation, wenn ich einer kochendheissen Auflösung von 1 Thl. Benzoin in ungefähr 3—4 Thl. 75 procentigen Alkohols 1 Thl. 85 procentigen mit salzsaurem Gase gesättigten Alkohols zusetzte und nun allmählich ½ Thl. fein zertheiltes Zink eintrug. Wenn die dadurch hervorgerufene stürmische Reaction vorbei war, setzte ich noch ½ Thl. des mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkohols hinzu und

kochte die Flüssigkeit bis zur Hälfte ein, goss sie darauf von dem ungelöst gebliebenen Zink ab und vermischte sie mit Wasser, wodurch ein ölartiger Körper gefällt wurde, welcher bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper in reinem Zustande; die Ausbeute beträgt wenigstens eben so viel als das angewendete Benzoin. Der neue Körper kann in kleinen Quantitäten (ungefähr bis zu 8 Grm. auf einmal) überdestillirt werden, ohne dass dabei eine erhebliche Quantität zersetzt wird, und man kann sich daher der Destillation zur Reinigung bedienen. In kochendem starken Alkohol ist der Körper fast in jedem Verhältnisse löslich; in Aether ist er ebenfalls sehr leicht löslich, in Wasser aber unlöslich. Aus Alkohol krystallisirt er in rhombischen Tafeln; bei 55° C. schmilzt er. In der Zusammensetzung unterscheidet er sich vom Benzoin durch einen grösseren Wasserstoffgehalt, durch die Elementar-Analyse ist es aber ungemein schwierig, die Zahl der eingeführten Wasserstoffmoleküle auszumitteln, und ich musste daher zur Untersuchung der Umwandlungsproducte meine Zuflucht nehmen. Bis jetzt habe ich gefunden, dass durch die Einwirkung von Salpetersäure zwei Producte entstehen, ein weisser, in Wasser löslicher, blättrigkrystallinischer Körper, und ein in Wasser unlöslicher, aus Alkohol in feinen gelben Nadeln krystallisirender. Mit einem Ueberschusse von Brom behandelt giebt das hydrogenisirte Benzoin einen krystallinischen Körper.

Löst man Bittermandelöl in mit salzsaurem Gase gesättigtem Alkohol, fügt Zink hinzu und kocht das Gemisch, nachdem die stürmische Reaction vorüber ist, so sondert sich auf dem Boden des Gefässes ein schwerer ölartiger Körper ab, welcher beim Erkalten fest wird und eine harzartige Beschaffenheit annimmt. In Alkohol ist er fast unlöslich, in Aether dagegen sehr leicht löslich, und aus dieser Lösung setzt sich beim freiwilligen Verdampfen ein Theil desselben in farblosen Krystallgruppen ab, deren einzelne Individuen dreikantig zugespitzt erscheinen; der Rest scheidet sich als ölartige Masse aus, in welcher mit der Zeit ebenfalls dieselben Krystalle ent-

stehen. Diese Reaction ist demnach ganz ähnlich der von Hrn. Kolbe beschriebenen, allein mein Product enthielt nichts von der in wässriger Kalilauge löslichen Substanz, welche den grössten Theil des von Hrn. Kolbe durch die Einwirkung von Natrium und Salzsäure auf Benzoësäure erhaltenen Productes ausmachte.

III.
Umbildung des Knorpels in Zucker.

Die schon früher von C. Boedeker gemachte Beobachtung, dass sich durch Kochen mit Säuren der Knorpel in eine süssschmeckende Substanz von den Eigenschaften des Zuckers, ausgenommen die Gährungsfähigkeit, umwandeln lässt, haben C. Boedeker und Dr. G. Fischer weiter verfolgt und es ist ihnen jetzt gelungen, einen wirklich gährungsfähigen Zucker auf jene Weise abzuscheiden (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 111).

Die von Bindegewebe gereinigten und durch verdünnte Salzsäure von Salzen befreiten Rippenknorpel von 6 Leichen wurden mit starker Salzsäure gekocht, bis Reduction von Kupferoxyd eintrat. Die braune, alkalisch gemachte Lösung digerirte man mit Bleiglätte, das Filtrat wurde auf dem Wasserbad zum Syrup eingedampft, hierauf mit Weingeist vermischt, so lange noch ein Niederschlag entstand, und die klare braune alkoholische Lösung Behufs der Abscheidung des Zuckers mit Bleiessig gefällt. Aber die ganze Zuckermenge fiel erst nieder, als noch Ammoniak hinzugefügt wurde. Nach Behandlung des Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff und Neutralisiren des salzsäurehaltigen Filtrats mit Soda erhielt man eine Flüssigkeit, welche Kupfer-, Silber- und Wismuthoxyd aus alkalischer Lösung schnell reducirte und mit Hefe bald in Gährung trat, so dass man hierbei die Kohlensäure und den Alkohol entschieden nachweisen konnte.

Dass diese Beobachtung nicht auch früher gemacht wurde, suchen die Verff. in dem Umstand, dass die Eigenschaft, Kupferoxyd zu reduciren, dem Zucker bei Behandlung mit starken Säuren länger verbleibe als die Gährungsfähigkeit.

Darnach gehört der Knorpel zur Classe der Glukoside oder wie die Verff. sich lieber ausdrücken der Saccharolyte. Was das andere Spaltungsproduct sei, haben die Verff. in jener Lösung nicht untersucht, aber sie stellten eine Anzahl Versuche an, um zu erfahren, ob sich vielleicht durch Aenderung in der Beschaffenheit des Harns nach reichlichem Knorpelgenuss eine Andeutung auf die Art der Zersetzung des Chondrins im thierischen Organismus ergeben werde. Sie fragten darnach: ist im Harn vermehrte Ausscheidung von Zucker und von Harnstoff vorhanden?

Dr. Fischer setzte sich 6 Tage lang auf ganz gleichmässige Kost, bei welcher Zucker, aber nicht Fleisch, vermieden wurde; als Getränk diente nur Wasser. In den letzten 3 Tagen genoss er ausser der constanten Kost täglich 500 Gr. Chondringelée (worin 36 Grm. trockne Substanz (bei 120°) enthalten waren) mit je 6¼ Grm. Kochsalz.

Die Untersuchung des dabei gelassenen Harns bewerkstelligte man so: Abscheidung des Zuckers nach Brücke's Methode, Lösung des Alkalisacharats und Fällung derselben mit Fehling'scher Kupferlösung; das Kupferoxydul wurde nach dem Auswaschen mit warmem Wasser in Eisenchlorid gelöst und das hierdurch entstandene Eisenchlorür mit übermangansaurem Kali austitrirt. Wie der Harnstoff ermittelt wurde, ist nicht angegeben.

Der Harn war während der ganzen Zeit der Versuche sauer wie sonst, am dritten Tage trübte er sich bald von einer unbekannten Substanz (Fett?).

Die Zusammensetzung des Urins geben die Verff. in folgender Tabelle:

	Spec. Gew.	Menge des Harns in 24 Stunden	Harnstoff Grm.	Chlor Grm.	Zucker Grm.
1. Tag	1025	1200	36,84	7,02	0,265
2. „	1025	1030	33,68	7,91	0,407
3. „	1027	865	32,00	5,23	0
4. „	1026,5	1145	41,11	7,44	0,315
5. „	1027	1125	40,91	8,83	0,509
6. „	1026	1210	41,58	9,50	0,847

Die Verff. schliessen daraus, dass aus Chondrin Harnstoff und Zucker im Körper gebildet werden. Nimmt man nun nach den bisherigen Analysen die Zusammensetzung des Chondrins etwa durch die Formel $C_{336}H_{254}N_{42}O_{144}S$ repräsentirt an und sieht vom Schwefel ab, so kann man sich ausrechnen, dass die obigen Zahlen unter Zunahme von 72 Aeq. $\dot{H}$ und 8 At. Sauerstoff zerspalten werden können in: 20 Aeq. Harnstoff, 2 Aeq. Glykocholsäure und 16 Aeq. Glykogen ($C_{12}H_{10}O_{10}$). Darnach müssten 36 Grm. Chondrin etwa 10,5 Grm. Harnstoff geben.

Wie weit die Wirklichkeit der Spaltung mit dieser hypothetischen übereinstimmt, müssen weitere Versuche lehren.

IV.

Ueber das saure Kalkphosphat der Fabriken.

Es ist bekanntlich ein Präparat unter dem Namen saurer oder übersaurer phosphorsaurer Kalk in dem Handel, welches durch Behandlung von Knochenkohle (theils frischer, theils schon in Zuckerfabriken gebrauchter) mit Säuren bereitet wird. Diese Waare ist von sehr wechselnder Zusammensetzung, weil die dazu verwendete Knochenkohle es ist und Dr. Reinh. Weber hat bei vorläufigen Analysen der zu verwendenden Sorten Schwankungen im Gehalt des $\dot{C}a_3\dddot{P}$ von 50—82 p.C. gefunden. Es kommt natürlich darauf an, zu wissen, wie viel von diesem Kalkphosphat und andern Kalksalzen im Material

vorhanden ist, wenn man durch Zusatz von Säuren das sogenannte saure Phosphat darstellen will. Wenn man nun jeden Ueberschuss der zersetzenden Säure, sei sie Schwefel- oder Salzsäure, vermeiden will, und etwas weniger davon anwendet, als der Kalkgehalt zur Sättigung bedarf, so bleibt zwar nur ein wenig dreibasiges Phosphat unzersetzt, aber das Präparat enthält doch keinen sauren phosphorsauren Kalk, wie man gewöhnlich annimmt, sondern freie Phosphorsäure und der Kalk ist fast vollständig an die zersetzende Säure gebunden. Um diess nachzuweisen, hat der Verf. folgendes Verfahren eingeschlagen. (Pogg. Ann. CIX, 505.)

Es ist allerdings eine Thatsache, dass freie Phosphorsäure auf dreibasig phosphorsauren Kalk so einwirkt, dass sich saures Phosphat bildet und in Lösung geht. Diess geschieht aber nur, wenn entweder das basische Phosphat auf nassem Wege gefällt und nicht geglüht ist, oder letzteres vorausgesetzt, wenn die Phosphorsäure concentrirt ist und damit erhitzt wird. Diese Bedingungen sind aber nicht vorhanden bei der Bereitung des Fabrik-Productes und daher kommt es auch, dass sich in ihm kein saures Kalkphosphat vorfindet. Folgender Versuch lehrt diess.

Wird Knochenasche mit 48 p.C. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. und der nöthigen Menge Wasser lange Zeit unter Ersatz des verdampften Wassers gekocht und nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Alkohol vermischt, so findet man in dem Filtrat nur 2,2 p.C. Kalk auf 20,52 p.C. Phosphorsäure, und da der Gyps völlig niedergeschlagen ist, so ergiebt sich also nur eine höchst unbedeutende Quantität löslichen sauren Kalkphosphats, das meiste ist freie Phosphorsäure.

Diese macht nun demnach den Werth des fraglichen Dünge-Präparates wesentlich aus. Laugt man dasselbe mit Wasser aus, so gehen Gyps, Chlorcalcium und Phosphorsäure in Lösung und im Rückstande bleiben phosphorsaurer Kalk, Eisenoxyd, Kohle, Gyps und Sand.

Wenn man daher eine Analyse machen will, um die im Düngepräparat lösliche Phosphorsäure zu bestimmen, so ist es am zweckmässigsten, dasselbe so lange mit

Wasser zu waschen, bis das Filtrat mit Ammoniak keinen Niederschlag mehr giebt, dann Chlorcalciumlösung und Ammoniak im Ueberschuss hinzuzufügen und die gesammte gelöste Phosphorsäure als $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ niederzuschlagen und so zu bestimmen.

Will man den Rückstand von der wässerigen Auslaugung untersuchen, so behandele man ihn mit heisser Salzsäure, wodurch phosphorsaurer Kalk, Gyps und Eisenoxyd in Lösung gehen, Kohle und Sand zurückbleiben. Die salzsaure Lösung fällt man mit Ammoniak, wodurch $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ niedergeschlagen wird, und im Filtrat davon kann man den Kalk durch Oxalsäure fällen und daraus denselben als Gyps berechnen. Für genauere Ermittelung muss indessen der phosphorsaure Kalk noch zerlegt und die Schwefelsäure besonders bestimmt werden. Zur Bestimmung des Handelswerths genügt in der Regel die Ermittelung der durch Wasser ausziehbaren Phosphorsäure.

Das in Schönebeck fabricirte Düngepräparat besteht nach dem Verf. in 100 Th. aus:

12,40	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	in Wasser löslich.	22,18	Gyps	in Wasser unlöslich.
12,63	CaCl		1,90	Kalkphosphat	
10,70	$\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}\bar{\mathrm{S}}$		7,26	Kohle	
0,40	$\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}$ (an $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ geb.)		4,68	Sand	
27,85	$\dot{\mathrm{H}}$				

V.

Analytische Beiträge.

I. Bestimmung einiger Metalle in der Form von Sulfureten.

Die Schwefelmetalle sind bekanntlich wenig dazu geeignet, zu analytischen Grundlagen für Wägungen und Berechnungen des Metalls zu dienen. Indessen ha-

ben sorgfältige Untersuchungen H. Rose's doch dargethan (Pogg. CX, 120), dass ausser den schon bisher bekannten noch einige andere Schwefelmetalle unter geeigneten Umständen sehr gut als Ausscheidungsproducte von constanter Zusammensetzung und vollkommener Beständigkeit gewogen werden können. Die Metalle, deren Sulfurete diese willkommene Eigenschaft besitzen, sind *Mangan*, *Eisen*, *Zink*, *Blei* und *Kupfer*, und die geeigneten Umstände, unter denen die Bestimmung vorgenommen werden muss, folgende.

Man sammelt das auf gewöhnliche Weise durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon ausgeschiedene Metallsulfuret auf einem Filter, unbekümmert darum, ob es während des Trocknens schon eine Oxydation erlitten oder nicht, schüttet dasselbe in einen Porzellan- oder Platintiegel und giebt dazu die durch Verbrennung des Filters erhaltene Asche und ein wenig Schwefelpulver. Der Tiegel wird hierauf mit einem Deckel bedeckt, der in der Mitte ein Loch hat und durch dieses ragt ein Entbindungsrohr aus Porzellan oder Platin bis wenig über den Boden des Tiegels hinein. Durch dieses Rohr lässt man einen Strom gut getrockneten Wasserstoffgases eintreten und erhitzt demnächst bis zur starken Rothgluth, indem man den Strom Wasserstoffs bis zur Erkaltung des Tiegels stetig unterhält*). Es ist für häufige Operationen dieser Art zweckmässig, sich einen besondern Apparat aufzustellen, etwa wie ihn der Verf. in seiner Originalmittheilung abgebildet hat, auf die wir hiermit verweisen.

Wie sich die verschiedenen Metalle beim Erhitzen mit Schwefel in einer Atmosphäre von Wasserstoff verhalten, soll im Nachstehenden auseinander gesetzt werden.

Mangan. Das in der Regel auf dem Filter ganz braun gewordene Schwefelmangan wird nach der in Rede stehenden Operation dunkelgrün oder bei sehr starkem Glühen schwarz und verhält sich ganz wie der Manganglanz des Mineralreichs. Es ist vollkommen luftbeständig, besteht

---

*) Bisweilen ist es rathsam, das Bestreuen mit Schwefelpulver und Glühen zu wiederholen.

aus MnS und löst sich in Salzsäure vollkommen klar auf. Jede höhere Oxydationsstufe des Mangans kann auf dieselbe Weise leicht in Schwefelmetall übergeführt werden und es geschieht diess viel schneller als die Ueberführung derselben in das bekannte $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}\dddot{\bar{\mathrm{M}}}\mathrm{n}$, welches jetzt gewöhnlich als Grundlage für die Bestimmung des Mangans dient. Auch liefert jedes Mangansalz, dessen Säure nicht zu den feuerbeständigen gehört, dasselbe Resultat. Glüht man eine der geeigneten Manganverbindungen mit Schwefel, ohne Wasserstoff einzuleiten, so bleibt Schwefelmangan von höherem Schwefelgehalt als MnS zurück und diess ist je nach der Temperatur wechselnd zusammengesetzt. — Grosse Krystalle von Manganit verwandeln sich durch Glühen auf die erwähnte Art in Manganglanz von der Gestalt des Manganits.

Eisen. Das zu bestimmende Schwefeleisen muss einer sehr starken Rothgluth ausgesetzt werden, damit es nicht ein Gemisch verschiedener Schwefelungsstufen werde. Es besteht aus reinem FeS, wirkt nicht auf die Magnetnadel und löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure vollständig auf. Auch von diesem Metall können, wie bei dem Mangan, verschiedene Oxydationsstufen und Salze in die verlangte Schwefelungsstufe umgewandelt werden.

Zink. Bei der Ueberführung der Oxydationsstufen oder einiger Salze des Zinks in Schwefelmetall ist nicht zu versäumen, einen ziemlichen Ueberschuss von Schwefelpulver anzuwenden, denn das Zinkoxyd wird in Wasserstoff ein wenig reducirt und verflüchtigt. Zinkvitriol, der in ZnS umgewandelt werden soll, ist vorher an der Luft zu glühen. Sehr leicht geschieht die Verwandlung des Oxyds in Schwefelmetall.

Blei. Auch hier muss wie beim Mangansulfuret das Schwefelblei in starker Rothgluth geschmolzen und ganz krystallinisch sein, sonst hält es mehr Schwefel zurück, als PbS entspricht. Einen Verlust hat man nicht zu fürchten. Der Verf. hält diese Methode der Bleibestimmung für genauer als die der Oxydation des Schwefelbleis mit

rauchender Salpetersäure oder Salzsäure, bei welcher so leicht Verluste eintreten können.

Kupfer. Die zu der Umwandlung in Schwefelmetall geeigneten Verbindungen des Kupfers sind die Oxyde und andere Salze ohne feuerbeständige Säuren. Es entsteht stets Cu_2S und die Methode ist so bequem und zuverlässig, dass bei der Kupferbestimmung der Verf. sie bei weitem der jetzt üblichen vorzieht.

Unter den übrigen Metallen hat der Verf. noch einige in das Bereich der Untersuchung gezogen, aber sie nicht geeignet befunden, um auf ähnliche Weise in Sulfurete von constanter Zusammensetzung übergeführt zu werden.

Das Kobalt liefert Gemenge von Schwefelungsstufen, die je nach der Temperatur zwischen CoS_2, Co_2S_3, CoS und Co_2S liegen. Bei dunkler Rothgluth entsteht wesentlich CoS, welches ein schwarzes Pulver ist, bei starker Rothgluth wird es gelb wie Schwefelkies und bei Weissgluth schmilzt es zu einer gelben magnetischen Kugel.

Das Nickel geht gewöhnlich in ein geschmolzenes magnetisches Sulfuret Ni_2S von blassgelber Farbe und metallischem Glanz über (s. Arfvedson Pogg. Ann. I, 65); aber sehr oft entstehen Gemische von Schwefelmetallen und im Allgemeinen ist es nicht möglich, durch Glühen im Wasserstoffstrom ein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Das Sulfuret des Cadmiums ist selbst bei geringer Hitze zu flüchtig.

Das Schwefelwismuth hält hartnäckig Wasser zurück und lässt, da es aus stark sauren Lösungen gefällt werden muss, Zweifel über seine der stöchiometrischen Formel entsprechende Zusammensetzung. Desshalb schlägt der Verf. vor, im Schwefelmetall den Metallgehalt durch Schmelzen mit Cyankalium zu ermitteln. Es ist dazu längeres Schmelzen erforderlich, bis alles Wismuth in eine Kugel geflossen ist und bei nachherigem Auswaschen mit Wasser kein schwarzes Pulver (Gemeng von Wismuth und Schwefelwismuth) neben den Metallkörnern sich bemerkbar macht. Das mit Wasser ausgelaugte Metall wird nachher mit schwachem und zuletzt mit starkem Alkohol aus-

gewaschen. Ein Uebelstand bei dieser Operation mit Cyankalium ist das Spritzen und der leichte Angriff des Porzellantiegels.

Silber erfordert zuweilen seine Abscheidung durch Schwefelwasserstoff, dann ist es sehr räthlich, das Schwefelsilber durch Wasserstoffgas in Silber zu verwandeln. Es geht diess bekanntlich leicht und genau.

Quecksilber kann zwar als Schwefelmetall gewogen werden, aber wenn man nicht von seiner Reinheit überzeugt ist, so bringt man es besser in Lösung. Dieses geschieht leicht durch Behandlung desselben in verdünnter erhitzter Kalilauge mit Chlorgas. Will man Quecksilber durch Schwefelammon vollständig fällen, so dürfen in der Lösung weder freie fixe Alkalien noch deren kohlensaure Salze anwesend sein.

Uranoxydul wird durch Glühen mit Schwefel in Wasserstoff gar nicht verändert.

II. Trennungsmethoden quantitativer Art.

Nach Mittheilungen von H. Rose (Pogg. Ann. CX, 292) lassen sich an einigen der bekanntesten und häufig anzuwendenden Scheidungsmethoden Aenderungen anbringen, die für die Genauigkeit bei schneller Ausführbarkeit der Analysen von erheblichem Werthe sind.

In der Regel werden die schwachen Basen mit 3 At. Sauerstoff von mehren der einatomigen Basen durch Ammoniak getrennt, so z. B. Thonerde und Eisenoxyd von Kalkerde, Magnesia und Manganoxydul; aber es ist diese Trennung nur unter sorgfältigem Abschluss der Luft und meist auch nicht durch eine einzige Operation gut zu bewerkstelligen. Man kann diess aber doch erreichen, ohne die Luft abzuschliessen und auf ein einziges Mal, wenn man die ammoniakalische Lösung, in welcher die Basen ausgeschieden sind, so lange kocht, bis sie nicht mehr nach dem Alkali riecht. Es sind hierbei einige Vorsichtsmassregeln zu befolgen, die wir nachstehend mittheilen.

Die völlige Trennbarkeit beruht darauf, dass die kohlensauren Salze der einatomigen Basen, wenn sie mit Am-

moniaksalzen gekocht werden, wieder in Lösung gehen unter Austreibung von Ammoniak. Es muss also selbstverständlich so viel eines Ammoniaksalzes vorhanden sein, dass diese Umsetzung geschehen könne.

Die längere Zeit gekochte Thonerde ist so gelatinös, dass sie nur schwer auszuwaschen ist; aber Graf Schaffgotsch beseitigt diess dadurch, dass er die auf dem Filter befindliche Thonerde, nachdem die Lösung eben abgetropft ist, im Trockenschrank halb trocknet und dann mit heissem Wasser auswäscht. Sie wird dadurch mehr körnig und dichter und lässt sich viel leichter auswaschen, vorausgesetzt, dass man sie nicht zu stark trocknete, bis sie hornartig geworden.

1) *Thonerde und Eisenoxyd* lassen sich auf die angegebene Weise einfach und sicher von *Kalkerde, Magnesia* und *Manganoxydul* trennen und über die Schärfe der Scheidung giebt der Verf. folgende Notizen.

Die Trennung der Thonerde vom Kalk ist vollkommen genau, die von der Magnesia nicht so. Inzwischen bleiben von letzterer so unbedeutende Mengen bei der Thonerde, dass keine der andern Methoden vor dieser den Vorzug verdient. — Sind sehr geringe Mengen Magnesia und Kalk von viel Thonerde zu scheiden, so kann man auch die Lösung mit Weinsäure versetzen, ammoniakalisch machen und dann zuerst mittelst Oxalsäure den Kalk und hierauf mittelst Phosphorsäure die Magnesia ausfällen, auf die Fällung der Thonerde aber muss man wohl verzichten, wenn nicht eingeäschert werden soll.

Vom Manganoxydul gelingt die Trennung der Thonerde auf die oben angegebene Art zwar nicht so vollkommen, dass die Thonerde nicht einen schwachen Stich ins Röthliche zeigte, indessen nach dem Glühen ist sie weiss und selbst mit dem Löthrohr in ihr kein Mangan zu entdecken. Nur ist hier besonders darauf zu achten, dass ein hinlänglicher Ueberschuss von Salmiak in der Lösung sei und das Ammoniak nicht eher zugefügt werde, als bis die salzsaure Lösung gekocht, also alles etwaige Manganoxyd in Oxydul verwandelt ist.

Für die Trennung des Eisenoxyds von Kalk und

Magnesia gilt genau dasselbe, was für die Scheidung der letztern beiden Basen von der Thonerde angeführt ist. Das Eisenoxyd ist dichter und lässt sich leicht auswaschen. Auch zwischen diesen drei Basen lässt sich das Verfahren mit Weinsäure anwenden und man hat alsdann den Vortheil, dass aus dem letzten Filtrat auch noch das Eisen durch Schwefelammon ausgeschieden werden kann.

Eisenoxyd lässt sich mittelst der in Rede stehenden Methode von Manganoxydul nur dann trennen, wenn die Menge des letzteren gegen die des ersteren gering ist. Trifft das Umgekehrte zu, dann ist die Methode immer noch anwendbar, nur muss man das abgeschiedene Eisenoxyd noch einmal in Salzsäure lösen, aufkochen und dann wie vorher mit Ammoniak behandeln.

Gesetzt, es seien die fraglichen Basen alle fünf vorhanden und Manganoxydul in nicht zu bedeutender Menge, so verfährt man am zweckmässigsten so: Behandlung der Lösung mit Chlorgas, Ausfällung der drei dreiatomigen Oxyde mit Ammoniak im Kochen. Die drei Oxyde löst man in kochender Salzsäure und verfährt dann durch Fällung mit Ammoniak wie vorher, dann bleibt Manganoxydul im Filtrat, Thonerde und Eisenoxyd sind auf dem Filter.

Zinkoxyd kann auf diese Weise *nicht* von Eisenoxyd und Thonerde getrennt werden, der Niederschlag hält zu viel Zinkoxyd zurück.

2) Die beste Methode, *Magnesia* von viel *Manganoxydul* zu scheiden, besteht in der Behandlung der mit essigsaurem Natron vermischten Flüssigkeit mit Chlorgas in der Wärme. Die purpurrothe Lösung wird mit Ammoniak gekocht bis zur Verjagung des Ammons und dann das Manganoxyd aufs Filter genommen. Es versteht sich von selbst, dass eine an Salmiak reiche Flüssigkeit diese Behandlung nicht gestattet, weil sich sonst Chlorstickstoff bilden würde. Wollte man also Thonerde von Magnesia und Manganoxydul scheiden und diese Methode nachher anwenden, so müsste man die Thonerde etwa durch kohlensauren Baryt abscheiden.

3) *Kalkerde* lässt sich von *Manganoxydul* auf dieselbe

Weise wie Magnesia trennen und hierbei ist die relative Menge beider Basen ganz gleichgültig.

Sind Thonerde, Manganoxydul, Kalk und Magnesia von einander zu trennen, so oxydirt man durch Chlorgas, fällt zuerst Thonerde und Manganoxyd und dann die beiden letztern in salzsaurer Lösung für sich, wie oben angegeben, durch Ammoniak.

4) *Trennung der Strontianerde von der Kalkerde.*

Die beste Methode ist die alte Stromeyer'sche, welche auf der Unlöslichkeit des Strontianerdenitrats in absolutem Alkohol beruht; bedeutend genauer aber ist es, statt Alkohol ein Gemenge desselben mit einem gleichen Volum Aether anzuwenden. Letzteres löst nur $\frac{1}{60000}$, ersterer $\frac{1}{8500}$ des Strontiansalzes auf.

Man kann aber auch ein anderes Verfahren anwenden, welches indessen nach Herrn Oesten's Proben nur annähernde Resultate giebt (die Verluste an Strontiansalz betrugen zwischen 0,5 und 1,5 p.C.). Es ist dieses die Behandlung der gemischten Salze (seien sie in concentrirter Lösung oder fest als Sulfate vorhanden) mit einer nahezu gesättigten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak, welche 50 Th. Salz gegen 1 Th. des Strontiannitrats in 200 Th. Wassers enthält. Sind die zu scheidenden Erd-Salze in concentrirter Lösung, so kann man die mit dem Ammoniaksulfat versetzte Lösung 12 Stunden hinstellen, sind sie aber als Sulfate vorhanden, so kocht man sie mit der Ammoniaksalzlösung unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers und ein wenig Ammoniaks. Bei dieser Operation bildet sich ein in der Lösung des schwefelsauren Ammoniaks unlösliches Doppelsalz von den Sulfaten des Ammons und der Strontianerde, welches leicht durch eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak sich auswaschen lässt. Dasselbe muss nachher zuerst schwach, dann stark geglüht, und wenn sich etwas Schwefelstrontium gebildet hat, mit etwas Schwefelsäure nochmals erhitzt werden.

5) *Trennung des Kobalt- und Nickeloxyduls von einander und von andern Basen.*

Die Scheidung des Nickels vom Kobalt gelingt nach H. Rose (Pogg. Ann. CX, 411) nur vollständig nach Fischer's Methode mittelst salpetrigsauren Kalis, welche der Verf. nicht nach Stromeyer's Modification (s. dies. Journ. LXVII, 182), sondern auf folgende Art auszuführen empfiehlt. Man concentrirt die Lösung beider Oxyde stark und stumpft, wenn sie zu sauer ist, durch Kali ab, setzt eine concentrirte Lösung salpetrigsauren Kalis (nach Stromeyer bereitet) nebst Essigsäure hinzu, filtrirt nach 24 Stunden ab und wäscht den Niederschlag mit gesättigter Chlorkalium- oder schwefelsaurer Kalilösung aus. Zuletzt löst man das gelbe Doppelsalz in Salzsäure und fällt das Kobaltoxydul wie gewöhnlich durch Kali. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass die Bestimmung des bei 100° getrockneten Kobaltoxyddoppelsalzes auf gewogenem Filter (nach Stromeyer's Vorschlag) ungenaue Resultate giebt. Die Trennung nach der angegebenen Art ist genauer als die von Liebig und Wöhler vorgeschlagene.

Man kann auch Nickel vom Kobalt nach Gibbs durch Bleisuperoxyd trennen und die Resultate sind sehr befriedigend. Es wird die wässerige Lösung mit dem braunen Bleioxyd gekocht und wiederholt der braune Niederschlag mit kochendem Wasser erschöpft. Aus dem Filtrat muss ein wenig gelöstes Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt werden, ehe man das Nickel ausfällt. Das Gemenge von Bleisuperoxyd und Kobaltoxyd wird in Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst und die vom Chlorblei und Bleisulfat abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, schliesslich Kobaltoxydul durch Kali gefällt und im Wasserstoffstrom reducirt.

Auf dieselbe Weise lässt sich auch *Kobalt* vom *Zink* trennen, wiewohl das Zinkoxyd eine sehr geringe Spur Kobaltoxyd zurückhält.

Von *Eisenoxyd* und der *Thonerde* lässt sich *Kobaltoxydul* am besten durch Kochen in essigsaurer Lösung scheiden,

während die Abscheidung des *Nickeloxyduls* auf dieselbe Weise weniger vollständig gelingt.

Von *Magnesia* scheidet man *Kobaltoxydul* durch Fällen mit Schwefelammon und Kochen der ammoniakalischen Lösung bis zur Verflüchtigung des freien Ammoniaks. Nach Zusatz eines Tropfens Schwefelammons und Ammoniaks wird filtrirt. — Soll *Nickel* von Magnesia getrennt werden, so neutralisirt man die Lösung mit Ammoniak nach Zusatz von Salmiak, fällt durch Schwefelwasserstoffgas und filtrirt schnell.

Kalkerde kann auf die eben erwähnte Art von Kobalt- und Nickeloxydul geschieden werden, aber auch durch verdünnte Schwefelsäure und einen richtig getroffenen Zusatz von Alkohol. Doch dürfen nicht zu viel fremde Salze anwesend sein.

6) *Fällung des Nickeloxyduls durch Schwefelammon.*

Die Operation ist bekanntlich unangenehm wegen der Löslichkeit des Schwefelnickels in Schwefelammon. Man kann sie vermeiden, wenn die nur eben schwach ammoniakalische Lösung mit Schwefelwasserstoff rasch gefällt und unter möglichstem Luftabschluss filtrirt wird. Nur dann löst sich leicht Schwefelnickel, wenn es mit einem Polysulfuret des Ammons in Berührung ist.

7) *Bestimmung des Kupfers als Rhodanür.*

Diese Methode liefert sehr gute Resultate, und man kann mittelst derselben das Kupfer von allen Oxyden, die sonst durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer getrennt werden, scheiden. Nur ist das Kupferrhodanür nicht ganz so unlöslich als das Schwefelkupfer. Die Lösung, aus welcher man es fällt, darf nicht zu stark sauer sein. Sehr empfehlenswerth ist diese Trennungsmethode zur Scheidung des Kupfers vom Zink, Cadmium und Eisen. Ehe man das Schwefelcyankalium zur Lösung zusetzt, wird erst wässrige schweflige Säure zugefügt und etwas erwärmt. Das Kupferrhodanür, nach 24 Stunden filtrirt, wird entweder auf gewogenem Filter als solches bestimmt oder mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geglüht (s. oben).

8) *Bestimmung und Trennung des Bleis als Superoxyd.*

Diese von Rivot, Beudant und Daguin empfohlene Methode gestattet zwar unter allen Umständen eine vollständige Abscheidung des Bleis aus der Lösung, in manchen Fällen auch eine Trennung von einigen Oxyden, in keinem Fall aber darf man aus dem Gewicht des ausgeschiedenen Superoxyds das Gewicht des Bleis berechnen wollen. Letzteres ist desshalb unthunlich, weil stets eine unbestimmte Menge Chlorblei beim Superoxyd bleibt, welche auch durch langes Fortbehandeln mit Chlor nicht in Superoxyd übergeht. Ist Schwefelsäure anwesend, so bleibt auch ein Antheil Bleisulfat unzersetzt. Da nun überdiess ein Theil des Bleisuperoxyds so hartnäckig an den Wänden des Glasgefässes anhaftet, dass man ihn nur mittelst Salzsäure loslösen kann, so bestimmt man am zweckmässigsten das ganze Superoxyd auf diese Weise, dass man es durch Schwefelsäure und Alkohol aus der salzsauren Lösung niederschlägt.

Wenn aber gewisse Basen da sind, deren essigsaure Lösung für sich keineswegs durch Chlorgas verändert wird, so nimmt von diesen doch das niederfallende Bleisuperoxyd eine Quantität in Verbindung auf, wovon es durch Auswaschen nicht zu befreien ist. Dahin gehören Kupferoxyd, Cadmium- und Zinkoxyd.

9) *Trennung und Bestimmung des Wismuthoxyds.*

Unter allen Methoden für die Trennung und Bestimmung des Wismuthoxyds zieht der Verf. die als basisches Chlorwismuth vor. Diese Verbindung ist in schwachen Säuren so unlöslich, dass das Waschwasser durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt wird, wenn gewisse Vorsicht geübt wird. Zur Abscheidung verfährt man wie folgt.

Die stark concentrirte salpetersaure Lösung wird, wenn allzusauer, durch Kali oder Ammoniak etwas abgestumpft und mit einer Lösung eines alkalischen Chlormetalls, zuletzt mit viel Wasser vermischt. Nach dem Absetzen des Niederschlages prüft man einen Theil der

decantirten Lösung, ob viel Wasser noch Trübung veranlasst.

Das niedergefallene Salz hat, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $BiCl_3 + 2\dddot{B}i$ und wird als solches auf gewogenem Filter bestimmt, nachdem man den Niederschlag auf dem Filter mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen hatte, bis das Durchlaufende Lakmuspapier nicht mehr röthet. Längeres Auswaschen veranlasst zwar keinen Verlust an Wismuth, wohl aber an Chlor. Ist diess geschehen, so kann natürlich das Oxychlorid nicht mehr als solches gewogen werden, und dann ist es am bequemsten, es mit Cyankalium zu schmelzen (s. oben).

Diese Bestimmungsmethode wird beeinträchtigt durch die Anwesenheit von Schwefelsäure und Phosphorsäure, welche beide als basische Salze sich dem Oxychlorid beimengen; aber die völlige Abscheidung des Wismuths aus der Lösung wird dadurch nicht gehindert.

Besonders empfehlenswerth ist diese Scheidungsmethode des Wismuths von den Oxyden des Kupfers, Zinks, Cadmiums und Kobalts. Nur Eisenoxyd darf man so nicht trennen wollen. Auch die Trennung des Bleis hat wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorbleis einige Schwierigkeiten; sie gelingt indess noch besser als die vom Verf. früher empfohlene der Trennung beider Chloride in Lösung vermittelst absoluten Alkohols, wenn man folgendes Verfahren einhält.

Die ziemlich concentrirte Lösung beider Oxyde wird mit so viel Salzsäure versetzt, dass ein Theil Chlorblei sich abscheidet, aber alles Wismuth gelöst bleibt. Letzteres ist der Fall, wenn die klare Flüssigkeit nach Zusatz einiger Tropfen Wassers sich nicht sogleich trübt. Man giesst nun zu der über dem Niederschlag stehenden Lösung verdünnte Schwefelsäure, rührt um und setzt Alkohol von 0,8 spec. Gew. hinzu. Nach längerem Stehen filtrirt man das Bleisulfat ab und wäscht es mit salzsäurehaltigem, schliesslich mit reinem Alkohol aus. Das Filtrat wird sogleich durch Zusatz von viel Wasser gefällt und das hierbei erhaltene Gemisch von basisch-schwefelsaurem

und salzsaurem Wismuthoxyd mit Cyankalium reducirt. Es ist bei diesem Verfahren hauptsächlich eine Vorsicht zu gebrauchen, dass man nämlich nicht durch übermässigen Zusatz von Salzsäure etwas Bleisulfat löst.

10) *Trennung und Bestimmung des Quecksilbers.*

Die gewöhnlichen Methoden der Bestimmung dieses Metalls sind dessen Niederschlagung als Schwefelverbindung und dessen Reduction vermittelst Zinnchlorür zu Metall; auch hat man die Reductionsmethode mittelst phosphoriger Säure und ameisensauren Alkalis benutzt und schliesslich auch durch Glühhitze das Metall aus mehreren seiner Verbindungen abgeschieden. Der Verf. hat alle diese Methoden einer häufig wiederholten Prüfung unterworfen und empfiehlt davon nur drei, von denen die eine am häufigsten Anwendung finden kann und die zuverlässigste ist; es ist diess die Reduction mittelst phosphoriger Säure zu Chlorür (Pogg. Ann. CX, 529). Die anderen beiden sind die Bestimmung als Schwefelmetall und die Abdestillation des Metalls.

Das Reductionsverfahren mit Zinnchlorür bringt viele Fährlichkeiten mit sich, wenn man nicht sehr umsichtig und reinlich arbeitet, und das mittelst ameisensauren Alkalis noch weit mehr, weil nicht nur freie Salzsäure, sondern auch alkalische Chlormetalle die Einwirkung der Ameisensäure ganz paralysiren.

Die Ueberführung irgend einer gelösten Quecksilberverbindung in Chlorür ist leicht zu bewerkstelligen, wenn die salzsäurehaltige Lösung mit phosphoriger Säure bei gewöhnlicher Temperatur etwa 12 Stunden hingestellt wird. Es kann dieselbe auch bis ungefähr $+60^0$ erwärmt werden, aber nöthig ist es nicht. Das ausfallende Chlorür setzt sich gut ab, wenn die Lösung stark angesäuert war, und lässt sich gut filtriren. Selbst bei Anwesenheit von viel Salpetersäure in nicht zu concentrirten Flüssigkeiten findet so vollständige Ausscheidung des Calomels statt, dass das Filtrat keine Spur Quecksilber mehr enthält. — Als Reductionsmittel dient die saure Flüssigkeit, welche durch Zerfliessen des Phosphors an der Luft entsteht.

Das mit heissem Wasser ausgewaschene Quecksilberchlorür ist sehr geeignet zur Wägung, nur darf es nicht höher als bei 100° getrocknet werden.

Die verschiedenen Versuche über den Einfluss fremder Substanzen auf die Ausfällbarkeit des Quecksilbers mittelst der phosphorigen Säure haben ergeben, dass saure Flüssigkeiten am günstigsten sind, namentlich die, welche Salzsäure enthalten, und dass alkalische Chlormetalle keineswegs der Fällung hinderlich sind.

Durch phosphorige Säure die Quecksilberverbindungen bei Kochhitze in Metall überzuführen, ist durchaus nicht rathsam, weil sehr leicht etwas Chlorür unreducirt bleibt und sich dem Metall beimengt.

Die Bestimmung durch phosphorige Säure als Chlorür hat überdiess vor anderen Trennungsmethoden den Vortheil, dass sie in viel mehr Fällen und bei Metallgemischen anwendbar ist, bei denen die anderen ihren Dienst mehr oder weniger versagen. So gelingt z. B. sehr gut die Trennung vom Kupfer, ohne dass man bei gewöhnlicher Temperatur die Einmischung eines Kupferoxydulsalzes zu fürchten hätte; ferner vom Wismuth in hinreichend salzsaurer Lösung; vom Cadmium- und Zinkoxyd und ebenso vom Antimonoxyd bei Anwesenheit von Weinsäure und von den Säuren des Arsens. Dagegen lässt sich das Bleioxyd auf diese Weise nicht trennen, weil stets Chlorblei dem Quecksilberchlorür beigemengt bleibt.

Bleioxyd ist leicht von *Quecksilberoxyd* zu scheiden durch hinreichende Schwefelsäure und Alkohol ($\frac{1}{6}$ vom Volum der Salzlösung), indem man das Bleisulfat mit Weingeist auswäscht, der etwas verdünnte Schwefelsäure enthält.

Silberoxyd trennt sich vom *Quecksilberoxyd* nur in verdünnter Lösung durch Salzsäure. Auch ist ein zu grosser Ueberschuss der Säure zu vermeiden und das von der überstehenden Lösung befreite Chlorsilber mit etwas Salpetersäure zu erhitzen, mit Wasser und etwas Salzsäure zu versetzen. Letzteres befolgt man auch, wenn mit dem Chlorsilber etwa Calomel sich ausschied aus Quecksilberoxydulhaltigen Lösungen. Es ist aber zu bemerken, dass

Lösungen, die salpetersaure Salze von Silber- und Quecksilberoxyd enthalten, bei Zusatz von nur wenig Salzsäure oder Kochsalz keinen Niederschlag geben, erst muss alles Quecksilberoxyd in Chlorid verwandelt sein.

Die Abdestillation des Quecksilbers lässt sich leicht nur aus oxydirten Verbindungen, aus anderen flüchtigen nur mit gehöriger Vorsicht bewerkstelligen; Quecksilberjodid dagegen entzieht sich stets zu einem Antheil der Zerlegung, wenn man es mit starken Basen erhitzt.

Die beste Methode der Destillation ist folgende: in einem schwerschmelzbaren Glasrohr von 1½ Fuss Länge füllt man in das hinten zugeschmolzene Ende ein wenig Natronbicarbonat, dann gebrannten Marmor, hierauf das Gemisch der zu untersuchenden Quecksilberverbindung mit reiner Kalkerde und schliesslich wieder eine lange Schicht reiner Kalkerde, das offene Ende wird ausgezogen, umgebogen und unter Wasser getaucht. Die Erhitzung geschieht wie bei organischen Analysen. Die Kohlensäure des erhitzen Bicarbonats treibt zuletzt alles Quecksilbergas aus der Röhre. Das unter dem Wasser angesammelte Quecksilber trocknet man mit Fliesspapier ab und stellt es über Schwefelsäure.

Der anzuwendende Kalk muss wasserfrei sein, denn sein Wassergehalt wird in hoher Temperatur durch Quecksilber zersetzt und man findet in der Vorlage neben Quecksilber auch Oxydul. Ganz besonders schädlich ist Kalkhydrat bei Analyse des Schwefelquecksilbers, weil die Wasserdämpfe das Schwefelcalcium zerlegen, es geht dann Schwefelwasserstoff mit über und das blanke Quecksilber wird wieder zu Schwefelmetall. Es ist bei Analyse der Sulfurete auch zweckmässig, das Natronbicarbonat durch Magnesit zu ersetzen.

Sind Jodquecksilberverbindungen zu analysiren, so gelingt diess am besten durch analoge Behandlung mit fein vertheiltem Kupfer. Die Anordnung im Rohr von hinten nach vorn ist: Natronbicarbonat, Kupferdrehspähne, Gemisch der Substanz mit feinem Kupferpulver, endlich lange Schicht von Kupferdrehspähnen.

VI.

Chemische Untersuchung der neuen Natronquelle zu Weilbach im Herzogthum Nassau.

Von

Prof. Dr. **R. Fresenius,**
Herzoglich Nass. Geh. Hofrath.

(Aus d. Jahrb. d. Vereins f. Naturkunde im Herzogth. Nassau. Heft XV, p. 124. Vom Verf. mitgetheilt.)

A. Physikalische Verhältnisse.

Schon lange war bei dem Bade *Weilbach* eine Mineralquelle bekannt, welche einige hundert Schritte nordöstlich von dem Schwefelbrunnen in einem sumpfigen Terrain zu Tage trat. Die Quelle war jedoch nicht gefasst, das Wasser derselben konnte somit nicht rein erhalten werden und blieb mehr oder weniger unbeachtet.

Vor zwei Jahren unternahm ich im Auftrage des Herzoglich Nassauischen Finanzcollegiums eine qualitative Prüfung des so weit thunlich rein geschöpften Wassers und da sich hierbei ein nicht unbedeutender Gehalt an doppelt-kohlensaurem und schwefelsaurem Natron sowie an Chlornatrium ergab, so fand sich das Herzogl. Finanzcollegium bewogen, die Quelle fassen zu lassen.

Nachdem durch Anlage eines Abzugskanales das sumpfige Terrain entwässert war, wurde die Fassung mittelst eines auf einem Roste ruhenden, unten offenen, oben geschlossenen Fasses bewerkstelligt. Aus einem in dem oberen Boden desselben befestigten Bleirohre tritt das Wasser zu Tage und fliesst aus einem angefügten Messingrohre in ruhigem Strahle aus. Die Quelle befindet sich in einer mässigen, mit Rasen angelegten Bodenvertiefung. Das ausfliessende Wasser wird durch den oben genannten Kanal abgeleitet.

Nachdem die Fassung beendigt war, und die Quelle etwa ein halbes Jahr lang ohne alle Unterbrechung reines Wasser geliefert hatte, begab ich mich am 10. Juli 1860 nach Weilbach, um die vollständige Analyse des Mineralwassers vorzubereiten.

Rings um die Quelle, wo während des Fassens Wasser eingesickert und verdunstet war, fand ich an dem damals noch nicht geebneten Boden reichliche, der Hauptsache nach aus schwefelsaurem Natron bestehende Salzauswitterungen. Am Abfluss der Quelle bildet sich eine geringe Menge röthlichbraunen Ochers, von dem sich jedoch noch keine zur Analyse hinlängliche Menge sammeln liess. — Bemerkenswerth ist, dass die Quelle ein Anziehungspunkt für die wilden Tauben der Umgegend ist und von jeher war, was sich bei der Nähe des Mains aus dem blossen Bedürfniss der Tauben nach Wasser nicht erklären lässt.

Am 10. Juli 1860 lieferte die Quelle in der Minute 3240 C.C., also etwa 3¼ Liter Wasser, dagegen kein oder fast kein freies Gas.

Das Wasser erscheint vollkommen klar, riecht schwach nach Schwefelwasserstoff, schmeckt weich, gar nicht unangenehm. Freie Kohlensäure enthält es sehr wenig; verräth diess schon der nicht prickelnde Geschmack, so tritt es noch deutlicher beim Schütteln des Wassers in halbgefüllter Flasche hervor. Es entweicht dabei nur wenig Gas; das entbundene riecht sehr deutlich nach Schwefelwasserstoff.

Beim Stehen in nicht ganz angefüllten Flaschen trübt sich das Wasser allmählich schwach und setzt nach längerem Stehen anfangs einen gelblichweissen, später einen mehr röthlichbraunen geringen Niederschlag ab. Die erste Ausscheidung ist kieselsaures Eisenoxyd mit Spuren von phosphorsaurem Eisenoxyd, die letztere vorzugsweise Eisenoxydhydrat. Beim Kochen liefert das Wasser sogleich einen geringen bräunlichgelben Niederschlag.

Die Temperatur der Quelle betrug am 10. Juli 1860 bei 15° R. = 18,75° C. Luftwärme 10° R. = 12,5° C.

Das spec. Gew. des Wassers, bei 14,5° C. bestimmt, ergab sich gleich 1,00259.

B. Chemische Verhältnisse.

Zu den wesentlichsten Reagentien verhält sich das Wasser der Natronquelle folgendermaassen:

Ammon trübt das Wasser anfangs nicht.

Oxalsaures Ammon bewirkt starke Trübung.

Chlorbaryum veranlasst eine sehr starke, bei Zusatz von Salzsäure nicht verschwindende Trübung.

Säuren bewirken ganz schwache Kohlensäureentbindung.

Salpetersaures Silberoxyd unter Zusatz von Salpetersäure erzeugt einen sehr starken Niederschlag.

Mit *Kupferchlorid* sowie mit essigsaurem *Bleioxyd*, welch letzteres einen weissen Niederschlag mit einem Stich ins Bräunliche giebt, lässt sich der geringe Gehalt des Wassers an Schwefelwasserstoff eben noch entdecken.

Die *qualitative Analyse* des Mineralwassers ergab folgende Bestandtheile:

Basen.	Säuren.
Natron.	Schwefelsäure.
Kali.	Kohlensäure.
Ammon.	(Phosphorsäure).
Lithion.	Kieselsäure.
(Baryt).	(Salpetersäure).
(Strontian).	(Borsäure).
Kalk.	Chlor.
Magnesia.	Brom.
(Thonerde).	Jod.
Eisenoxydul.	Schwefelwasserstoff.
Manganoxydul.	(Fluor).

Die eingeklammerten Bestandtheile waren in so geringen Mengen vorhanden, dass es nicht möglich war, dieselben quantitativ zu bestimmen.

Der durch Eindampfen von 14 Liter Wasser in einer kleinen tubulirten Retorte erhaltene Rückstand, in der Retorte selbst allmählich zum Glühen erhitzt, zeigte keine wahrnehmbare Schwärzung. Organische Materien sind somit nicht oder nur in überaus kleinen Spuren vorhanden.

In Betreff der nach §. 211 meiner „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse", X. Aufl., vorgenommenen Nachweisung des Fluors bemerke ich, dass die auf dem Uhrglase hervorgebrachte Aetzung nur nach dem Anhauchen sichtbar war.

Die *quantitative Analyse* wurde in allen Theilen doppelt ausgeführt. Die Methode der Untersuchung war die, welche ich in meiner „Anleitung zur quantitativen Analyse", IV. Aufl., §. 206 ff., beschrieben habe.

Das Wasser zu fast allen Bestimmungen wurde von mir am 10. Juli 1860 der Quelle entnommen und in mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen nach Wiesbaden transportirt. Die zur Bestimmung der in kleinster Menge vorhandenen Bestandtheile verwendete grosse Wassermenge liess mein Assistent, Herr Rudolph Röhr, unter seiner Aufsicht am 18. October desselben Jahres füllen.

I. Originalzahlen in Grammen.

1) *Bestimmung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers zusammen.*

150,886 Wasser, unter Zusatz von Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, lieferten 0,4664 Niederschlag, gleich 3,08975 p.M.

2) *Bestimmung des Broms.*

26380 Wasser wurden nach §. 209, 7. a. behandelt, und das Jod nach §. 169 (227) abgeschieden. Die davon befreite Lösung lieferte 1,5881 Chlor- und Bromsilber. 1,4701 hiervon nahmen beim Schmelzen im Chlorstrom um 0,0078 ab. Hieraus berechnet sich der Gehalt an Brom zu 0,00057 p.M.

3) *Bestimmung des Jods.*

Die bei der Abscheidung des Jods aus 26380 Wasser erhaltene, schön violette Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff wurde mit verdünntem Chlorwasser versetzt bis eben zur vollständigen Entfärbung. Das entstandene Fünffach-Chlorjod liess man auf Jodkaliumlösung wirken und bestimmte die dadurch in Freiheit gesetzten 6 Aeq. Jod

(wovon nur 1 Aeq. aus dem Mineralwasser stammte) nach der Bunsen'schen Methode. Die verwendete Auflösung von Jod in Jodkalium enthielt in 100 C.C. 0,09988 Jod; 10 C.C. der verdünnten Auflösung von schwefliger Säure entsprachen 7,8 C.C. der Jodlösung. Es wurden zugesetzt 10 C.C. schweflige Säure und zum Zurücktitriren verwendet 6,25 C.C. Jodlösung. Die Differenz betrug somit 1,55 C.C. Jodlösung; ihr Gehalt an Jod gleich 0,001548, dividirt durch 6 giebt 0,000258, d. h. die in 26380 Wasser enthaltene Jodmenge. Hieraus berechnet sich der Gehalt an Jod zu 0,00001 p.M.

4) *Bestimmung des Chlors.*

Die Gesammtmenge des Chlor-, Brom- und Jodsilbers beträgt nach 1		3,0897500 p.M.
Hiervon ist abzuziehen		
die 0,00057 Brom entsprechende Menge Bromsilber =	0,0013400	
die 0,00001 Jod entsprechende Menge Jodsilber =	0,0000185	
Summa		0,0013585 „
Es bleibt somit Chlorsilber		3,0883915 p.M.
entsprechend Chlor		0,76356 „

5) *Maassanalytische Controle der Bestimmungen 1 bis 4.*

0,00057 Brom entsprechen $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung	0,071 C.C.
0,00001 Jod entsprechen	0,008 „
0,76356 Chlor entsprechend	21,533 „
Im Ganzen	21,612 C.C.
Gebraucht wurden zu 1000 Wasser:	
a) 21,601 — b) 21,549 C.C. Im Mittel	21,575 „

6) *Bestimmung des Eisenoxyduls.*

7174,5 Wasser gaben 0,0123 Eisenoxyd, entsprechend Eisenoxydul	0,00154 p.M.
6890,0 Wasser gaben 0,0120 Eisenoxyd, entsprechend Eisenoxydul	0,00157 „
Mittel	0,00156 p.M.

7) *Bestimmung des Manganoxyduls.*

6890,0	Wasser gaben 0,0029 Manganoxyduloxyd, entsprechend Manganoxydul	0,00039	p. M.
26380	Wasser gaben Schwefelmangan, nach H. Rose's Methode in Wasserstoffstrom geglüht, 0,0101, entsprechend Manganoxydul	0,00031	„

Da bei der ersten Methode die Menge des zur Wägung gekommenen Manganoxyduloxyds so gering war, so glaube ich der Wahrheit näher zu kommen, wenn ich nicht das Mittel beider Bestimmungen nehme, sondern die letzte als die richtige betrachte.

8) *Bestimmung des Kalks.*

7174,5	Wasser gaben 0,7307 kohlensauren Kalk, entsprechend Kalk	0,05493	p. M.
6890,0	Wasser gaben 0,6706 kohlensauren Kalk, entsprechend Kalk	0,05450	„
	Mittel	0,05472	p. M.

9) *Bestimmung der Magnesia.*

7174,5	Wasser gaben 0,6859 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprech. Magnesia	0,03445	„
6890,0	Wasser gaben 0,6603 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprech. Magnesia	0,03453	„
	Mittel	0,03449	p. M.

10) *Bestimmung der Kieselsäure.*

2392,26	Wasser gaben 0,0296 Kieselsäure =	0,01237	„
2437,45	„ „ 0,0297 „ =	0,01218	„
	Mittel	0,01228	p. M.

11) *Bestimmung der Schwefelsäure.*

605,7	Wasser gaben 0,2661 schwefelsauren Baryt, entsprechend Schwefelsäure	0,15105	p. M.
1600,0	Wasser gaben 0,7066 schwefelsauren Baryt, entsprechend Schwefelsäure	0,15151	„
	Mittel	0,15128	p. M.

12) *Bestimmung des Chlorkaliums, Chlornatriums und Chlorlithiums zusammen.*

1005,05 Wasser gaben 2,5855 Chloralkalimetalle	= 2,57251	p. M.
1166,0 Wasser gab. 2,9931 Chloralkalimetalle	= 2,56775	„
Mittel	2,57013	p. M.

13) *Bestimmung des Kalis.*

Obige Chloralkalimetalle aus 1005,05 Wasser gaben 0,1570 Kaliumplatinchlorid, entsprechend Kali	0,03011	p. M.
Obige Chloralkalimetalle aus 1166 Wasser gaben 0,1785 Kaliumplatinchlorid, entsprechend	0,02950	„
Mittel	0,02981	p. M.

14) *Bestimmung des Lithions.*

26380 Wasser wurden nach §. 209. 7 behandelt. Das Chlorlithium wurde zuerst als solches gewogen. Man erhielt 0,1830, entsprechend Lithion	0,00244	p. M.
Alsdann wurde das Chlorlithium nach §. 100 in phosphorsaures Lithion übergeführt und als solches gewogen. Man erhielt 0,1622 phosphorsaures Lithion, entsprechend Lithion	0,00238	„

Da ich mich durch besondere Versuche überzeugt hatte, dass die letztere Bestimmungsmethode sehr genaue Resultate liefert, so ziehe ich die mittelst derselben ermittelte Zahl der aus dem Chlorlithium abgeleiteten vor, da dessen hygroskopische Beschaffenheit ein genaues Wägen fast unmöglich macht.

15) *Bestimmung des Ammons.*

4005,8 Wasser gaben 0,2004 Ammoniumplatinchlorid, entsprechend Ammon	0,00615	p. M.
Das Ammoniumplatinchlorid lieferte 0,0920 Platin, entsprechend Ammon	0,00612	„
Mittel	0,00614	„

16) *Bestimmung der Gesammtkohlensäure.*

Der aus 327,25 Wasser entstandene Niederschlag der kohlensauren alkalischen Erden erforderte 18,93 C.C. Normalsalzsäure, entsprechend Kohlensäure	1,27261	p. M.
Der aus 339,01 Wasser entstandene Niederschlag der kohlensauren alkalischen Erden erforderte 19,37 C.C. Normalsalzsäure, entsprechend Kohlensäure	1,25701	„
Mittel	1,26481	p. M.

17) *Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.*

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wurde an der Quelle selbst vorgenommen. Man verwendete eine Jodlösung, welche in 1 C.C. 0,001 Jod enthielt, Zu 998 Wasser wurden gebraucht a) 2,5, b) 2,6 C.C. derselben. Hieraus berechnet sich der Gehalt an Schwefelwasserstoff zu 0,00034 p. M.

18) *Bestimmung des Gesammtrückstandes.*

500 Wasser gaben bei 180° C. getrockneten Rückstand 1,3489, entsprechend	2,69780	„
308,98 Wasser gaben bei 180° C. getrockneten Rückstand 0,8301, entsprechend	2,68655	„
Mittel	2,69218	p. M.

II. Berechnung der Analyse.

1) *Schwefelsaures Kali.*

Kali ist vorhanden	0,02981	p. M.
bindend Schwefelsäure	0,02531	„
zu schwefelsaurem Kali	0,05512	p. M.

2) *Schwefelsaures Natron.*

Schwefelsäure ist vorhanden	0,15128	p. M.
Davon ist gebunden an Kali	0,02531	„
Rest	0,12597	p. M.
bindend Natron	0,09763	„
zu schwefelsaurem Natron	0,22360	„

3) *Chlornatrium.*

Chlor ist vorhanden	0,76356	p. M.
bindend Natrium	0,49526	„
zu Chlornatrium	1,25882	p. M

4) *Bromnatrium.*

Brom ist vorhanden	0,00057	„
bindend Natrium	0,00016	„
zu Bromnatrium	0,00073	p. M.

5) *Jodnatrium.*

Jod ist vorhanden	0,00001	„
bindend Natrium	0,0000018	„
zu Jodnatrium	0,0000118	p.M.

6) *Kohlensaures Natron.*

Chloralkalimetalle sind vorhanden		2,57013	p.M.
Davon geht ab:			
Dem Kali entsprechendes Chlorkalium	0,04719		
Dem schwefelsauren Natron entsprechendes Chlornatrium	0,19819		
Dem kohlensauren Lithion entsprechendes Chlorlithium	0,00675		
Wirklich vorhandenes Chlornatrium	1,25882		
Summa		1,51095	„
Rest Chlornatrium		1,05918	p. M.
entsprechend kohlensaurem Natron		0,96026	„

7) *Kohlensaures Eisenoxydul.*

Eisenoxydul ist vorhanden	0,00156	„
bindend Kohlensäure	0,00095	„
zu kohlensaurem Eisenoxydul	0,00251	p. M.

8) *Kohlensaures Manganoxydul.*

Manganoxydul ist vorhanden	0,00031	„
bindend Kohlensäure	0,00019	„
zu kohlensaurem Manganoxydul	0,00050	p. M.

9) *Kohlensaurer Kalk.*

Kalk ist vorhanden	0,05472	„
bindend Kohlensäure	0,04299	„
zu kohlensaurem Kalk	0,09771	p. M.

10) *Kohlensaure Magnesia.*

Magnesia ist vorhanden	0,03449	„
bindend Kohlensäure	0,03794	„
zu kohlensaurer Magnesia	0,07243	p. M.

11) *Kohlensaures Lithion.*

Lithion ist vorhanden	0,00238	„
bindend Kohlensäure	0,00350	„
zu kohlensaurem Lithion	0,00588	p. M.

12) *Kohlensaures Ammon.*

Ammon ist vorhanden	0,00614	„
bindend Kohlensäure	0,00520	„
zu kohlensaurem Ammon	0,01134	p. M.

13) *Freie Kohlensäure.*

Kohlensäure ist im Ganzen vorhanden		1,26481	„
Davon ist gebunden zu einfachen Carbonaten:			
an Natron	0,39860		
„ Eisenoxydul	0,00095		
„ Manganoxydul	0,00019		
„ Kalk	0,04299		
„ Magnesia	0,03794		
„ Ammon	0,00520		
„ Lithion	0,00350		
Summa		0,48937	„
Somit freie und mit einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene Kohlensäure		0,77544	„
Mit einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene Kohlensäure		0,48937	„
Rest, völlig freie Kohlensäure		0,28607	p. M.

14) *Schwefelwasserstoff.*

Schwefelwasserstoff ist vorhanden	0,00034	„

15) *Kieselsäure.*

Kieselsäure ist vorhanden	0,01228	„

16) *Vergleichung des direct gefundenen Gesammtrückstandes mit der Summe der einzelnen Bestandtheile, unter Berücksichtigung der Veränderungen, welche dieselben beim Trocknen bei 180° C. erleiden.*

1) Schwefelsaures Kali	0,05512	p. M.
2) Schwefelsaures Natron	0,22360	„
3) Chlornatrium	1,25882	„
4) Bromnatrium	0,00073	„
5) Jodnatrium	0,0000118	„
6) Kohlensaures Natron	0,96026	„
7) Eisenoxyd	0,00173	„
8) Manganoxyduloxyd	0,00033	„
9) Kohlensaurer Kalk	0,09771	„
10) Kohlensaure Magnesia	0,07243	„
11) Kohlensaures Lithion	0,00588	„
12) Kieselsäure	0,01228	„
	2,6889018	p. M.
Direct wurde gefunden bei 180° getrockneter Gesammtrückstand	2,69218	„

III. Zusammenstellung.

Die Natronquelle enthält:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechn.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran.
Schwefelsaures Kali	0,05512	0,42332
Schwefelsaures Natron	0,22360	1,71725
Chlornatrium	1,25882	9,66774
Bromnatrium	0,00073	0,00560
Jodnatrium	0,0000118	0,00009
Kohlensaures Natron	0,96026	7,37480
Kohlensaures Lithion	0,00588	0,04516
Kohlensaures Eisenoxydul	0,00251	0,01928
Kohlensaures Manganoxydul	0,00050	0,00384
Kohlensauren Kalk	0,09771	0,75041
Kohlensaure Magnesia	0,07243	0,55626
Kieselsäure	0,01228	0,09431
Summe d. nicht flücht. Bestandth.	2,6898518	20,65806
Kohlensaures Ammon	0,01134	0,08709
Kohlensäure, welche mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist	0,48937	3,75836
Kohlensäure, völlig freie	0,28607	2,19702
Schwefelwasserstoff	0,00034	0,00261
Summe aller Bestandtheile	3,4769718	26,70314

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Phosphorsaure Thonerde.
Borsaures Natron.
Salpetersaures Natron.
Kohlensauren Baryt.
Kohlensauren Strontian.
Fluorcalcium.

b) Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran.
Schwefelsaures Kali	0,05512	0,42332
Schwefelsaures Natron	0,22360	1,71725
Chlornatrium	1,25882	9,66774
Bromnatrium	0,00073	0,00560
Jodnatrium	0,0000118	0,00009
Doppelt-kohlensaures Natron	1,35886	10,43604
Doppelt-kohlensaures Lithion	0,00938	0,07204
Doppelt-kohlensaures Eisenoxydul	0,00346	0,02657
Doppelt-kohlens. Manganoxydul	0,00069	0,00530
Doppelt-kohlensauren Kalk	0,14070	1,08058
Doppelt-kohlensaure Magnesia	0,11037	0,84764
Kieselsäure	0,01228	0,09431
Summe	3,1740218	24,37648
Doppelt-kohlensaures Ammon	0,01654	0,12703
Kohlensäure, völlig freie	0,28607	2,19702
Schwefelwasserstoff	0,00034	0,00261
Summe aller Bestandtheile	3,4769718	26,70314

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
(siehe a).

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur und Normal-Barometerstand:

a) die völlig freie Kohlensäure:

in 1000 C.C. 151,7 C.C.
im Pfund = 32 Cub.-Z. 4,85 Cub.-Z.

b) Die sogenannte freie (freie und halbgebundene) Kohlensäure:

in 1000 C.C. 413,3 C.C.
im Pfund = 32 Cub.-Z. 13,16 Cub.-Z.

Vergleicht man die Natronquelle mit der Schwefelquelle zu Weilbach, so ergiebt sich in Betreff der Art der Bestandtheile ziemliche Uebereinstimmung, dagegen sehr grosse Verschiedenheit in Betreff ihrer Menge und ihres gegenseitigen Verhältnisses. Darin kommen beide Quellen überein, dass sie sehr wenig freie Kohlensäure enthalten.

Vergleicht man die Weilbacher Natronquelle mit den anderen, kohlensaures Natron als Hauptbestandtheil enthaltenden Quellen des Herzogthums Nassau, so findet man, dass sie in Betreff der Menge und des gegenseitigen Verhältnisses der Hauptbestandtheile den Emser Quellen am nächsten steht, sich aber dadurch von denselben wesentlich unterscheidet, dass die Emser Quellen weit reicher an freier Kohlensäure und weit ärmer an schwefelsaurem Natron sind, als die Natronquelle zu Weilbach, und dass jene Thermen sind, während die Natronquelle eine Quelle von gewöhnlicher Temperatur ist.

Das Gesagte wird sich aus folgender Uebersicht klar ergeben:

1 Pfund = 7680 Gran Wasser enthält Grane:

	Weilbacher Schwefelquelle.	Weilbacher Natronquelle.	Emser Kränchen.	Emser Kesselbr.
Temperatur	13,7° C.	12,5° C.	29,5° C.	46,25° C.
Chlornatrium	2,083	9,668	7,084	7,770
Kohlensaures Natron	2,207	7,375	10,484	10,738
Schwefelsaures Natron	0,000	1,717	0,138	0,006
Kohlensauren Kalk	2,021	0,750	1,197	1,259
Kohlensaure Magnesia	1,810	0,556	0,993	0,947
Kohlensaures Eisenoxydul	Spur	0,019	0,012	0,020
Kohlensäure, völlig frei	1,403	2,197	8,325	6,788

Die Natronquelle zu *Weilbach* hat noch keine Geschichte. Früher nie genau untersucht, wurde sie bisher als Heilmittel nicht verwendet und blieb dem ärztlichen Publikum unbekannt. Berücksichtigt man aber die Aehnlichkeit ihres Wassers mit dem der Emser Thermen und zugleich auch die specifische Verschiedenheit desselben, so dürfte man mit mir zu der Ueberzeugung gelangen, dass sich

die Natronquelle gewiss in vielen Fällen als eine sehr nützliche Heilquelle bewähren und somit die bekannten Heilmittel des Bades Weilbach in beachtenswerther Weise vermehren wird.

VII.

Ueber das Gefrieren des Wassers aus Salzlösungen.

Von

Rüdorff.

(Auszug aus einer im Laboratorium von Magnus ausgeführten Untersuchung.)

(Aus d. Monatsber. d. Königl. preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. April 1861.)

Bis jetzt hat sich die Aufmerksamkeit der Physiker noch wenig auf den Einfluss gerichtet, welchen ein Salz, das in Wasser gelöst ist, auf das Gefrieren desselben ausübt. Zwar geht schon aus einer grossen Zahl älterer Beobachtungen, welche sich vorzugsweise auf das Meerwasser beziehen, hervor, dass das Wasser bei niedrigerer Temperatur gefriert, wenn es irgend ein Salz in Lösung hält, als wenn es frei von fremden Bestandtheilen ist; jedoch fehlt es hierfür fast gänzlich an numerischen Bestimmungen. Bei Gelegenheit eines Streites über das Maximum der Dichte des Meerwassers und anderer Salzlösungen zwischen den Herren Erman und Despretz (*Compt. rend. t. XI.*), hat letzterer einige Versuche über das Gefrieren des Wassers aus Salzlösungen angestellt, dieselben beziehen sich indessen nur auf wenige Salze, auch war die Concentration der Lösungen nur wenig verschieden von einander. Um diesen Einfluss, welchen ein Salz auf den Gefrierpunkt des Wassers ausübt, kennnen zu lernen, wurden nachstehende Versuche ausgeführt.

Bekanntlich bildet sich aus Meerwasser und anderen Salzlösungen, wenn sie gefrieren, Eis, welches nur sehr wenig Salz enthält; um zu erfahren, in wie weit dieses Eis salzfrei ist, wurde das in Salzlösungen entstandene Eis untersucht.

Eine Kochsalzlösung vom spec. Gew. 1,028 bei +15° C. wurde während einer Nacht einer Temperatur von —6° C. ausgesetzt, etwa $\frac{1}{3}$ der Lösung war zu Eis geworden. Dieses wurde auf einen Trichter geworfen, und nachdem die anhängende Salzlösung abgetropft war, gab das zurückgebliebene Eis eine Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,010 bei 15° C., bei welcher Temperatur der flüssig gebliebene Theil der Lösung ein spec. Gew. von 1,031 hatte. Lässt man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd oder zweifach-chromsaurem Kali gefrieren, so zeigt schon die Farbe des nicht fest gewordenen Theiles und des Theiles der Lösung, welcher aus dem Eise entsteht, dass jene von grösserem, diese dagegen von geringerem Salzgehalt ist als die angewandte Lösung. Der noch vorhandene geringe Salzgehalt des Eises erklärt sich vollständig aus der lamellösen Beschaffenheit desselben, so dass wohl die Annahme berechtigt erscheint, dass aus einer Salzlösung reines Eis gefriert.

Um die Temperaturen zu ermitteln, bei welcher die Ausscheidung des Eises aus den verschiedenen Salzlösungen eintritt, wurde auf folgende Weise verfahren. Von den durch wiederholtes Umkrystallisiren möglichst rein dargestellten Salzen wurden bestimmte Quantitäten genau abgewogen und in so viel Wasser gelöst, dass in 100 Grm. Wasser 1, 2, 4 etc. Grm. des Salzes enthalten waren. Diese so hergestellten Lösungen wurden in eine Kältemischung aus Kochsalz und Schnee gestellt und ihre Erkaltung an einem Thermometer abgelesen, mit welchem sie beständig umgerührt wurden. Die Theilung des Thermometers erlaubte eine Ablesung von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$° C. Um mögliche Veränderungen des Nullpunktes zu controliren, wurde derselbe von Zeit zu Zeit bestimmt. Das stete Umrühren der Lösungen hatte den Zweck, eine Eisbildung an der Wand des Gefässes zu verhindern und zu

4*

bewirken, dass sich das Eis in der ganzen Lösung ausscheide. In diesem Falle geschieht die Eisbildung plötzlich, so dass sich die Flüssigkeit rasch von flockigem, schuppigen Eise trübt, dabei findet aber stets eine Temperaturerhöhung statt. Diese Erscheinung stellte sich bei allen Salzlösungen heraus, ihre Temperatur konnte oft bedeutend unter 0° C. erniedrigt werden, ohne dass sich Eis bildete, bei der dann plötzlich eintretenden Eisbildung stieg aber bei derselben Salzlösung das Thermometer stets auf dieselbe Temperatur. Da die Menge des ausgeschiedenen Eises, namentlich bei concentrirteren Lösungen, einen merklichen Einfluss auf den Procentgehalt des flüssig gebliebenen Theiles der Lösung hatte, so musste, um die Temperatur genau zu bestimmen, bei welcher sich Eis bildet, eine zu grosse Ausscheidung von Eis vermieden werden. Um dieses zu erreichen, bestimmte ich durch vorläufige Versuche annähernd die Temperatur, bei welcher sich Eis bilden konnte, die Salzlösung wurde dann ungefähr 0,3—0,5° C. unter diese Temperatur abgekült und durch ein hineingeworfenes Körnchen Schnee die Eisbildung bewirkt, wobei die Temperatur sich nur wenig erhöhte. Die Temperatur, welche das Thermometer unter diesen Umständen bei der Eisbildung annahm, wurde als der Gefrierpunkt der Lösung betrachtet. Setzt man das Umrühren der Lösung in der Kältemischung, nachdem sich schon Eis gebildet hat, noch fort, so vermehrt sich die Menge des Eises ganz allmählich, das Thermometer behält indessen während langer Zeit einen unveränderten Stand bei, und erst nachdem die Menge des gebildeten Eises beträchtlich geworden, beginnt die Temperatur zu sinken. Wird dann die Lösung aus der Kältemischung entfernt und das Umrühren bei einer Temperatur von +12° C. noch fortgesetzt, so steigt das Thermometer bis es auf derselben Temperatur wie vorhin so lange stehen bleibt, bis fast alles Eis verschwunden ist. Erst dann tritt eine Temperaturerhöhung ein.

Die Zahl der Salze, welche sich zu Temperaturbestimmungen, bei denen die Ausscheidung von Eis erfolgt, eignen, ist eine sehr geringe. Die meisten Salze sind bei

niedriger Temperatur nur sehr wenig löslich im Wasser, und von den leichter löslichen erniedrigen einige den Gefrierpunkt des Wassers nur sehr wenig. Aus diesen Gründen konnten meist nur Chlormetalle und salpetersaure Salze angewandt werden. Die Lösungen wurden aus wasserfreien Salzen dargestellt. Es stellte sich bei den meisten Salzlösungen heraus, dass die Erniedrigung des Gefrierpunktes dem Gehalt an wasserfreiem Salz proportional ist. Bezeichnet *M* die Anzahl der Grm. des in 100 Grm. Wasser gelösten wasserfreien Salzes und *E* die Erniedrigung des Gefrierpunktes, welche durch dieses Salz bewirkt wird, so ergeben die Versuche für:

Chlornatrium	$E = -0{,}600^{\circ}\, M$
Chlorammonium	$E = -0{,}653^{\circ}\, M$
Chlorkalium	$E = -0{,}443^{\circ}\, M$
Salpetersaures Ammoniak	$E = -0{,}384^{\circ}\, M$
Salpetersaures Natron	$E = -0{,}370^{\circ}\, M$
Salpetersaures Kali	$E = -0{,}267^{\circ}\, M$
Kohlensaures Kali	$E = -0{,}317^{\circ}\, M$
Salpetersauren Kalk	$E = -0{,}277^{\circ}\, M$

Von diesen acht Salzen krystallisiren die beiden letzten nicht nur mit Krystallwasser, sondern beide sind auch sehr hygroskopisch. Es geht hieraus also hervor, dass selbst die Salze, die eine grosse Neigung haben sich mit Wasser zu verbinden, nur als wasserfreie Salze erniedrigend auf den Gefrierpunkt des Lösungswassers einwirken. Es giebt jedoch einige Salze, welche den Gefrierpunkt nicht proportional der in der Lösung befindlichen Menge wasserfreien Salzes erniedrigen; bei diesen zeigt sich indessen die Proportionalität, wenn man annimmt, dass diese Salze als wasserhaltige sich in der Lösung befinden. Zu diesen Salzen gehört vor allen Chlorcalcium, welches bekanntlich mit 6 Aeq. Wasser krystallisirt. Nachstehende Tabelle enthält einige der gefundenen Zahlen; in derselben bedeutet *M* die Anzahl von Grammen wasserfreien Salzes, welche in 100 Grm. Wasser gelöst sind, *T* die oben als Gefrierpunkt näher bezeichnete Temperatur, der Quotient $\frac{M}{T}$ giebt die Erniedrigung des Gefrierpunktes, welche 1 Grm. Salz bewirkt.

Chlorcalcium.

M	T	$\frac{T}{M}$
2 Grm.	— 0,9° C.	—0,450° C.
4 „	— 1,85° „	—0,462° „
8 „	— 3,9° „	—0,487° „
14 „	— 7,4° „	—0,528° „
18 „	—10,0° „	—0,555° „

Die Quotienten der dritten Columne zeigen deutlich, dass eine einfache Proportionalität zwischen der Erniedrigung des Gefrierpunktes und dem Gehalt an wasserfreiem Salz nicht stattfindet. Nimmt man indessen an, dass bei der Auflösung von wasserfreiem Chlorcalcium dieses sich zuerst mit 6 Aeq. Wasser verbindet, und dass diese Verbindung sich in dem übrigen Wasser auflöst, und berechnet man nach dieser Annahme, wie viel krystallisirtes Salz in der angewandten Lösung auf 100 Grm. Wasser enthalten sei, so erhält man die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen. M^1 bedeutet hier die Anzahl von Grammen krystallisirten Salzes, T wieder die Temperatur des Gefrierpunktes.

Krystallisirtes Chlorcalcium.

M^1	T	$\frac{M^1}{T}$
4,02	— 0,9° C.	—0,224° C.
8,21	— 1,85° „	—0,225° „
17,20	— 3,9° „	—0,225° „
31,89	— 7,4° „	—0,232° „
43,05	—10,0° „	—0,231° „

Die Quotienten der dritten Columne zeigen, dass die Erniedrigung des Gefrierpunktes dem Gehalte an krystallisirtem Salze proportional ist.

Bekanntlich krystallisirt aus einer gesättigten Kochsalzlösung bei ungefähr —10° C. ein Salz mit 4 Aeq. Krystallwasser, welche Verbindung bei höherer Temperatur wieder zerfällt. Die mit Kochsalzlösungen angestellten Versuche zeigen, dass der Gefrierpunkt bis zu einer Temperatur von —9° C. proportional dem Gehalt an wasserfreiem Salz erniedrigt wird, dass aber von da an die

Erniedrigung des Gefrierpunktes in einem grösseren Verhältniss als der Salzgehalt der Lösung zunimmt.

In nachfolgender Tabelle sind die durch Versuche ermittelten Zahlen zusammen gestellt. Die Tabelle rechts enthält die Werthe, welche von der angedeuteten Proportionalität abweichen, unter der Voraussetzung berechnet, dass die Lösung ein mit 4 Aeq. Wasser verbundenes Salz enthält. Die Quotienten der dritten Columne zeigen, dass in diesem Falle wieder eine einfache Proportionalität zwischen der Erniedrigung des Gefrierpunktes und dem Salzgehalt stattfindet.

Kochsalz.

Wasserfreies.			*Wasserhaltiges.*		
In 100 Wasser sind NaCl. Grm.	Bildet Eis bei C.	1 Grm. Salz bei	In 100 Wasser sind NaCl + 4 aq. Grm.	Bildet Eis bei C.	1 Grm. Salz bei
1	— 0,6°	—0,600°			
2	— 1,2°	—0,600°			
4	— 2,4°	—0,600°			
6	— 3,6°	—0,600°			
8	— 4,8°	—0,600°			
10	— 6,0°	—0,600°			
12	— 7,2°	—0,600°			
14	— 8,4°	—0,600°			
15	— 9,2°	—0,613°	27,04	— 9,2°	—0,340°
16	— 9,9°	—0,619°	29,06	— 9,9°	—0,341°
17	—10,6°	—0,623°	31,07	—10,6°	—0,341°
18	—11,4°	—0,633°	33,17	—11,4°	—0,343°
19	—12,1°	—0,637°	35,29	—12,1°	—0,342°
20	—12,8°	—0,640°	37,38	—12,8°	—0,342°

Versuche, welche ich mit krystallisirtem 2 Aeq. Wasser enthaltendem Chlorbaryum angestellt habe, ergaben, dass die Erniedrigung des Gefrierpunktes dem Gehalt an krystallisirtem Salz proportional ist.

Für eine Lösung von Chlorcalcium, Chlornatrium (von —9° C. an) und Chlorbaryum drücken folgende Gleichungen die numerischen Beziehungen zwischen Salzgehalt und Erniedrigung des Gefrierpunktes aus:

Krystallisirtes Chlorcalcium	$E = -0{,}227^0\ M$
Chlornatrium	$E = -0{,}342^0\ M$
Chlorbaryum	$E = -0{,}192^0\ M$

Die mit Lösungen von Kalihydrat und Schwefelsäure angestellten Versuche führten zu Zahlen, welche in keiner Weise eine ähnliche Proportionalität erkennen liessen, es scheint vielmehr aus denselben hervorzugehen, dass in solchen Lösungen sich Hydrate bilden, die mit abnehmender Temperatur wasserreicher werden und erniedrigend auf den Gefrierpunkt des Lösungswassers einwirken, oder dass sich eine Veränderung in der Constitution des gelösten Salzes, wie sie beim Kochsalz bei -9^0 C. eintritt, bei einer Kali- oder Schwefelsäurelösung mehrmals wiederholt.

Aus vorstehenden Versuchen folgt:

1) Bei wässrigen Salzlösungen wird der Gefrierpunkt des Lösungswassers proportional der Quantität des gelösten Salzes erniedrigt.

2) Einige Salze erniedrigen den Gefrierpunkt des Lösungswassers als wasserfreie Salze.

3) Andere wirken auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes als wasserhaltige Salze.

4) Noch andere erniedrigen den Gefrierpunkt bis zu einer bestimmten Temperatur als wasserfreie, unter dieser Temperatur als wasserhaltige Salze.

Es folgt hieraus:

5) Dass die Versuche über die Erniedrigung des Gefrierpunktes wässriger Salzlösungen ein Mittel darbieten, zu entscheiden, ob ein Salz als wasserfreies oder mit einer bestimmten Quantität Wasser verbunden sich in Lösung befindet.

Zu ganz ähnlichen Resultaten führten die Versuche des Herrn Wüllner über die Verminderung der Spannkraft des Wasserdampfes aus Salzlösungen; nach diesen wird die Spannkraft der Dämpfe durch die Gegenwart eines Salzes und zwar proportional der Menge des gelösten Salzes vermindert. Damit diese Proportionalität

stattfinde, ist es nöthig anzunehmen, dass in einigen Salzlösungen die Salze als wasserfreie, in anderen als mit einer bestimmten Quantität Wasser verbunden enthalten seien.

VIII.
Notizen.

1) *Einfluss des Braunsteins in Eisenerzen auf das daraus erblasene Roheisen.*

In Rüblingshausen bei Olpe wurde ein Gemenge von Spatheisenstein ($\frac{4}{7}$) und Brauneisenstein ($\frac{3}{7}$) verhüttet, von welchem letzterer 50—60 p.C. Brauneisenstein enthielt, also eine an Manganerz sehr reiche Beschickung. Das daraus erblasene Roheisen war weiss wie gewöhnlich, aber weniger hart, von Spiegeleisen ritzbar, sehr strengflüssig, rostete sehr schnell und wurde heftig von Salpetersäure angegriffen. Dr. K. List (Pogg. Ann. CX, 328) vermuthete darin einen sehr hohen Mangangehalt, fand sich aber getäuscht. In Königswasser löste sich das Eisen ohne Kohlenabscheidung und es fanden sich an Mangan 3,80 p.C., an Kiesel 1,46 p.C. vor. Der Mangangehalt ist also nicht grösser, ja eher noch geringer, als er sonst im Spiegeleisen angegeben wird Aber der Verf. vermuthet, dass der Kohlegehalt ein viel geringerer sein müsse, als im Spiegeleisen, da sich beim Puddeln wenig Kohlenoxyd entwickelte. Die Ursache davon mag im reichen Braunsteingehalt des Erzes liegen. Denn während Eisen schon frühzeitig reducirt wird, bleibt Manganoxydul unverändert, bis das Gemenge ins Schmelzen eintritt. Dann wirkt der Sauerstoff des Manganoxyduls Kohle entziehend, entweder beansprucht er einen Theil der Kohle, mit welcher das Eisen sich sättigen sollte, oder er raubt dem schon gekohlten Eisen einen Antheil.

---

2) *Ueber Darwinit, ein neues Mineral.*

Bei Potrero grande, südöstlich von Copiapo (Chile) findet sich in schmalen Adern eines porphyritischen Gesteins der oberen oolithischen Formation ein Mineral, welches man anfangs für Silber und dann für Arsenik hielt. Nach den Untersuchungen von Dr. Forbes enthält es zwar beides, aber der Hauptbestandtheil ist Kupfer (Philos. Mag. (4.) Tom. XX. No. 135. p. 423).

Das Mineral, welches der Verf. Darwinit nennt, ist dicht, ohne Spur von Spaltbarkeit, sehr brüchig, Bruch eben, Härte 3,5. Metallglanz. Farbe auf frischem Bruch silbergrau, dann bronzegelb. Spec. Gew. 8,69—8,57.

Im geschlossenen Rohr erhitzt verändert es sich kaum, im offenen giebt es arsenige Säure. Auf Kohle leicht schmelzbar, in reducirender Flamme silberweisse Kugel, in oxydirender dicker Arsendampf.

Die Zusammensetzung in 100 Th. ist:

	1.	2.	3.	4.
Cu	88,35	88,07	88,11	88,02
Ag	0,38	0,24	0,08	0,42
As	11,27	11,69	11,81	11,56

In 1. ist Kupfer durch den Verlust, Silber durch Cupelliren und Arsen direct als arsensaure Ammon-Magnesia bestimmt. In 2—4 ist das Arsen aus dem Verlust und Silber und Kupfer durch Schmelzen vor dem Löthrohr mit einem gewogenen Goldkorn, zuerst in der Oxydationsflamme, dann in der Reductionsflamme, ermittelt.

Die obigen Zahlen entsprechen der Formel $Cu_{18}As$, welche verlangt:

Cu	88,37
As	11,63

Die bis jetzt in Chile an sehr verschiedenen Orten gefundenen Verbindungen des Arsens sind folgende:

Domeykit Cu_6As, Algodonit $Cu_{12}As$, Darwinit $Cu_{18}As$.

Alle drei finden sich in Gesteinen desselben geologischen Alters.

3) *Reinigung der Metalle, besonders des Kupfers, durch Natrium.*

Ch. Tissier (*Compt. rend. t. LII, p.* 536) verspricht, über ein einfaches Verfahren Natrium zur Reinigung der Metalle anzuwenden, später ausführlichere Mittheilungen zu geben. Seine Wirkung besteht darin, dass es mit dem Schwefel, Phosphor, Arsenik alkalische Sulfüre, Phosphüre, Arseniüre bilde, welche sich in Form von Schlacken auf der Oberfläche der Metalle ausscheiden, dass ferner der Kohlenstoff und das Silicium durch das sich während seines Verfahrens bildende Natrium entfernt werden, indem sich aus ersterem Kohlenoxyd, aus dem Silicium aber alkalische Silicate bilden; dass Antimon, Wismuth und die analogen Metalle, welche zum Natrium eine grössere Verwandtschaft haben als das Kupfer mit ersterem sehr oxydable Legirungen bilden, welche eine ähnliche Kupellation wie beim Blei gestatten, und dass endlich das Kupferoxydul, welches das Kupfer öfter spröde macht, augenblicklich durch das Natrium zersetzt wird.

---

4) *Drei neue Meteoreisen.*

J. Lawr. Smith beschreibt drei neue Eisenmeteorite von denen zwei in den Grafschaften Nelson und Marshall (in Ky) und der dritte in der Grafschaft Madison (Nord.-Carol.) gefallen sind (Sillim. Amer. Journ. 2. Ser. XXX. No. 89. p. 240).

Der Meteorit von Nelson, welcher zufällig beim Pflügen eines Feldes gefunden wurde und schon sehr lange Zeit im Lande gelegen haben mag, ist eine abgeplatte Masse von 17 Zoll Länge, 15 Zoll Breite und 7 Zoll Dicke, 161 Pfund schwer, zähen Metalls, etwas blättrig an einer Ecke. Er ist frei von einer dicken Rostrinde. Seine Zusammensetzung steht in der nachfolgenden Tabelle unter a.

Der Meteorit von Marshall soll 15 Pfund schwer sein und blättrig im Bruch. Das davon untersuchte Bruchstück hat die gewöhnlichen Eigenschaften der Meteoreisen und die Zusammensetzung unter b.

Der Meteorit von Madison hat eine dicke Kruste von Rost und trieft stets von Eisenchlorid und scheint ganz vollständig zu sein, er wiegt 8 Pfund 13 Unzen und hat die Zusammensetzung unter c.

	a.	b.	c.
Fe	93,10	90,12	91,12
Ni	6,11	8,72	7,82
Co	0,41	0,32	0,43
P	0,05	0,10	0,08
Cu	Spuren.	Spuren.	Spuren.

---

5) *Analyse eines Psilomelans.*

Die so abweichenden Resultate über die Zusammensetzung dieses Minerals sind um ein neues vermehrt worden durch die Analyse eines Psilomelans von Olpe, welche Dr. K. List ausgeführt hat (Pogg. Ann. CX, 321).

Es ist das Stück entlehnt aus einem Brauneisensteingang der Grube Löh bei Rothemühl unweit Olpe, in dessen südlichem Theil das Manganerz so reichlich auftritt, dass es als Braunstein ausgebeutet und in den Handel gebracht wird. Dasselbe bildet theils stalaktitische traubige Massen von blauschwarzer Farbe und 4,699 spec. Gew., theils dichte eisengraue mit unvollkommen muschligem Bruch. Ein Stück der letzteren Form bestand in 100 Th. aus:

Mangan	61,37	als $\dot{Mn}\ddot{Mn}$.
Sauerstoff	23,80	
Sauerstoff	4,49	als Glühverlust.
Kupferoxyd	1,28	
Kobaltoxyd	0,31	
Kalkerde	0,37	
Kali	1,36	
Wasser	4,02	
Unlösliches	2,51	
	99,51	

Die Formel, welche Rammelsberg für den Psilomelan aufstellt, $\dot{Mn}\ddot{Mn}_2 + 2\dot{H}$, passt für den obigen nicht. Dieser würde vielmehr $\dot{Mn}_2\ddot{Mn}_3 + \dot{H}$ erheischen. Der Verf. lässt es aber dahingestellt, ob auf Grund einer einzigen wenn auch sorgfältigen Analyse aus dem Psilomelan von

Olpe eine verschiedene Species zu machen oder die alte Formel des Minerals überhaupt umzuändern sei.

---

6) *Eine neue Ammonium-Chrom-Verbindung.*

Wenn nach J. Morland (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XIII*, 252) Schwefelcyanammonium geschmolzen und mit gepulvertem Kalibichromat bestreut wird, so entsteht zuerst Purpur- und nachher Carmoisinfarbe, indem Ammoniak und Wasser entweichen. Wasser zieht aus dem Rückstand die Rhodanüre des Ammons und Kaliums, Kalibichromat und Kalisulfat aus und hinterlässt die neue Verbindung. Diese löst sich leicht in Alkohol, weniger in Aether, ist völlig neutral und scheidet sich aus ätherischer Lösung in Dodekaëdern mit Oktaëderflächen aus. Ihr Ge-Geschmack ist bitter, ihre Zusammensetzung:



$$Cr_2\overset{''}{C}y_3(\dot{N}H_4)_2.$$

		Berechnet.
Cr	18,71	18,71
S	34,37	34,53
N	24,96	25,18
C	13,27	12,95
H	3,39	2,88
O	—	5,76

Die Krystalle geben beim Erhitzen Ammoniak, Schwefelwasserstoff, eine Cyanverbindung (?) und hinterlassen Schwefelchrom, welches an der Luft geglüht, schweflige Säure und Chromoxyd bildet.

Kalte Säuren und Alkalien sind ohne Wirkung auf das Salz, aber kochende Alkalien schlagen Chromoxyd daraus nieder. Schwefelsäure in Wasserbadhitze zersetzt es in Ammoniaksulfat und blaues Chromoxydsulfat.

Die besten Verhältnisse zur Darstellung dieses Salzes sind 5 Th. Schwefelcyanammon und 2 Th. Kalibichromat, d. i. 5 Aeq. des ersteren auf 1 Aeq. des letzteren. Uebrigens gelingt die Darstellung auch mittelst anderer chromsaurer Salze.

---

7) *Ueber Baudrimont's Schwefelkohlenstoff.*

Die Verbindung CS soll nach Baudrimont (s. dies. Journ. LXXI, 365) auf mehrfache Art sich bilden, am besten durch Ueberleiten von dampfförmigen CS_2 über glühenden Bimstein. Die Versuche, welche L. Playfair (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XIII*, *p.* 248) darüber angestellt, haben alle zu negativem Resultat geführt und die Reactionen, welche Baudrimont selbst als Merkmale für die Existenz und Zusammensetzung jener Verbindung anführt, lassen eine andere Ausdeutung zu. Demnach ist die Existenz von CS mehr als zweifelhaft.

Der Verf. stellte die gesuchte Verbindung dar, indem er ein langes Verbrennungsrohr mit Bimstein füllte, diesen durch Glühen in einem Strom trockner Kohlensäure von seiner Feuchtigkeit befreite und dann einen Strom gasförmigen Kohlensulfids darüber führte, während das Rohr bis zum Weichwerden erhitzt war. Aus 8 Grm. Kohlensulfid wurden über Quecksilber 103,5 C.C. Gas von 0° C. und 760 Mm. und 5 C.C. flüssiges Sulfid, welches unverändert destillirt war, erhalten. Diese letzteren entsprechen wenigstens 6,4 Grm. Von dem Gas absorbirte Kali an Kohlensäure und Schwefelwasserstoff so viel, dass nur 30,49 C.C. übrig blieben, und diese bestanden aus Stickstoff und Kohlenoxyd, herrührend aus einem Antheil Luft und nicht völlig ausgetriebener Feuchtigkeit. Also von CS keine Spur. Im Bimstein und an der Glasröhre hatte sich kein Schwefel abgesetzt ausser hier und da ein Fleck, wahrscheinlich wo Feuchtigkeit noch rückständig gewesen.

Gleicher Weise erhielt der Verf. negative Resultate durch Ueberleiten von Kohlensulfid über rothglühende Thier- oder Holzkohle.

Baudrimont's Beweise für die Existenz des CS bestehen darin, dass das Gas durch Kalkwasser in Schwefelcalcium und ein gleiches Volum Kohlenoxyd zersetzt wurde, und dass die eudiometrische Analyse gleiche Volumina Kohlensäure und schweflige Säure lieferte. Aber da Baudrimont gar nicht erwähnt, dass er zuvor das Kohlensulfid aus dem Gasgemenge entfernt habe, so lassen

sich jene Reactionen eben so gut erklären, wenn man annimmt, dass sein Gasgemenge im ersten Versuch mit Kalkwasser aus Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff und Kohlensulfiddampf, im zweiten Fall aus gleichen Volumen Kohlenoxyd und Kohlensulfiddampf bestand. Die Tension des letzteren ist so gross, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur bei dem verminderten Druck im Eudiometer doch leicht das abgesperrte Volum zu verdoppeln vermag.

Bis also nicht weitere Aufschlüsse gegeben werden, bleibt die Existenz des CS unerwiesen.

---

8) *Reiche Quelle für Paraffin.*

Auf einer Insel in der Nähe von Baku soll ein mächtiges Lager eines braunen, wachsweichen Erdharzes vorkommen, welches nach Petersen (Ann. der Chem. u. Pharm. CXVIII, 82) bei 79° schmilzt, 0,903 spec. Gew. hat, von Alkohol wenig, von Aether, Benzin und Terpentinöl grösstentheils gelöst wird und bei der trocknen Destillation ein leicht erstarrendes Destillat giebt, das fast nur aus Paraffin besteht.

100 Th. des Harzes lieferten:

81,82	Th.	Paraffin.
13,82	„	Gase.
4,36	„	kohligen Rückstand.

---

9) *Krystalle von Kupfer und Kupferoxydul.*

Als eine Entwickelungsflasche mit Salpetersäure und Kupferdrehspähnen über Nacht gestanden und das Sperrwasser der pneumatischen Wanne allmählich in die Flasche zurückgetreten und in einer Schicht über der Lösung des salpetersauren Kupferoxyds angesammelt hatte, beobachtete J. W. Mallet (Sillim. Amer. Journ. (2.) XXX. No. 89. p. 253), dass sich Krystalle von Kupfer und Kupferoxydul gebildet hatten — eine Beobachtung, welche bekanntlich nicht neu ist —. Die Krystalle des Kupfers waren Com-

binationen des Oktaëders mit Würfel und Dodekaëder, die des Kupferoxyduls (*dinoxyd of copper*) Würfel von granatrother Farbe, durchsichtig und glänzend. Nur auf denjenigen Kupferspähnen, die theilweis in das Wasser, theilweis in die Nitratlösung tauchten, war die Krystallisation vor sich gegangen, und zwar nur auf dem in der Salzlösung befindlichen Theil.

---

10) *Darstellung von Stickoxydul.*

Die sonst so träge Entwickelung von Stickoxydul aus verdünnter Salpetersäure und Zink lässt sich nach H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 84) sehr lebhaft machen, wenn man Schwefelsäure hinzusetzt, und zwar in folgenden Proportionen: man nehme gleiche Volume concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure und 9—10 mal so viel Volume Wasser. Wenn man dieses Gemisch auf Zink einwirken lässt und wäscht das Gas durch Eisenvitriollösung, so erhält man ein für gewöhnliche Zwecke hinreichend reines Stickoxydulgas.

---

11) *Krystallform des salpetersauren Quecksilberoxydul-Ammoniaks.*

Wenn man die gemischten Lösungen der Nitrate des Ammoniaks und des Quecksilberoxyduls verdampft, so scheidet sich ein Doppelsalz in kleinen durchsichtigen Krystallen aus, welche nach Rammelsberg (Pogg. Ann. CIX, 377) die Zusammensetzung $\dot{H}g\dddot{N}+2NH_4\dddot{N}+5\dot{H}$ besitzen und dem rhombischen (zweigliedrigen) System angehören. Es sind rhombische Prismen mit einem stumpfen Rhombenoktaëder und dem Makropinakoid. Das Axenverhältniss ist: a : b : c = 0,6924 : 1 : 0,3649.

IX.

Untersuchungen über die Platinmetalle.

Von

Wolcott Gibbs.

(Aus dem *American Journal of Science and Arts, 2. Ser., vol. XXXI. Jan. 1861.*)

Das Material, welches den Gegenstand dieser Untersuchung bildete, war vorzugsweise von der Probiranstalt der Vereinigten Staaten und von der Münze in Philadelphia erhalten; etwa 600 Grm. waren sibirisches Osmiridium. Dem äusseren Ansehen nach differirten die zu verschiedenen Zeiten von der Münze erhaltenen Proben sehr von einander.

Da das californische Erz von dem sibirischen in der relativ grösseren Menge von Ruthenium, welche es enthält, abweicht, und die Verschiedenheit des Erzes eine verschiedene Behandlung desselben nothwendig macht, so ist trotz der Untersuchungen von Wollaston, Berzelius, Wöhler, Claus u. A. dennoch Vieles aufzuklären übrig geblieben. Der Umstand ferner, dass dem Verf. grosse Mengen von Material zu Gebote standen, welche fast sämmtliche bisher in Vorschlag gebrachte Methoden zur Aufschliessung und Trennung der Platinmetalle auf ihre Güte zu prüfen erlaubten, veranlasste ihn, seine hierbei gemachten Erfahrungen mitzutheilen.

Die Methode Fremy's (s. dies. Journ. LXII, 340), das Erz durch Rösten im Sauerstoffstrom von der überwiegenden Menge der Osmiumsäure zu befreien, darauf die zurückbleibende Masse mit Salpeter zu schmelzen und aus ihr durch Salpetersäure den Rest der Osmiumsäure abzudestilliren, lässt sich nach des Verf. Versuchen nur in den Fällen mit Erfolg anwenden, wenn das ursprnügliche Erz viel Osmium enthält. Anderenfalls wird durch den Röstprocess nur wenig Osmiumsäure ausgetrieben, und es erscheint dann besser, sofort nach der von Claus empfoh-

lenen Methode das Erz mit Salpeter und Kali zu schmelzen. In einem Versuche, angestellt mit californischem Erz nach Fremy's Methode wurde durch Rösten bei Weissgluth nur wenig Osmiumsäure erhalten, und das zurückbleibende Erz war in Folge des grossen Eisengehaltes zur krystallinischen Masse geschmolzen.

Persoz (s. dies. Journ. II, 473) verwandelt durch starkes Erhitzen bis zur Weissgluth das Osmiridium mittelst einer Mischung von kohlensaurem Natron und Schwefel in die Sulfide, löst darauf mit Wasser die alkalischen Schwefelverbindungen auf und erhitzt die rückständige Masse mit Quecksilberoxyd, wobei Iridiumoxyd bleibt, während Osmium und Quecksilber entweichen. Weiss und Döbereiner (Ann. d. Pharm. XIV, 15) haben diese Umwandlung der Platinmetalle in Sulfide bestätigt. Sie empfehlen nach dem Ausziehen des Schwefelnatriums und Schwefeleisens durch Wasser und Salzsäure, die Sulfide der Platinmetalle mit kohlensaurem Kali und Salpeter zu schmelzen, um sie zu oxydiren.

Der Verf. fand diese Methode für das californische Erz ebenfalls anwendbar. Die nach der Schmelzung mit Chlorwasserstoffsäure behandelten Schwefelmetalle widerstanden kochendem Königswasser und zeigten mit Chlorgas bei Rothglühhitze behandelt keine merkbare Einwirkung. Durch Schmelzen mit Kali und Salpeter oder mit kohlensaurem Kali und Salpeter wurden sie aber kräftig angegriffen. Doch liess sich wegen des starken Aufschäumens diese Behandlung nur in kleinem Maasstabe ausführen.

Der erwähnte Uebelstand lässt sich indessen umgehen, wenn man, vor der Oxydation der Schwefelmetalle, diese zu Metall reducirt. Das Verfahren hierzu wurde dem Verf. von Dr. Genth mitgetheilt, und besteht darin, dass man die Schwefelmetalle mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure zur Trockne verdampft und darauf schwach glüht. Der graue, metallische, schwammige Rückstand kann alsdann nach der Methode von Claus leicht oxydirt werden.

Bei sorgsamer Leitung giebt dieser Process gute Resultate, doch ist er nicht frei von Unbequemlichkeiten. Denn die Behandlung mit Schwefelsäure muss zwei Mal wiederholt werden, um versichert sein zu können, dass die Umwandlung der Sulfide in Metalle vollständig war. Das Schmelzen der fein zertheilten Metalle mit Kali und Salpeter hat auf der anderen Seite die Misslichkeit, dass durch die kräftige Einwirkung der Stoffe auf einander durch Spritzen leicht Verluste entstehen. Diese Gefahr kann nur vermieden werden, wenn man erst in das schon ruhig fliessende Gemisch von Kali und Salpeter den metallischen Schwamm in kleinen Portionen einträgt und jedes Mal mit dem ferneren Eintragen wartet, bis die Einwirkung vollendet ist. Die Verwandlung der Platinmetalle in Sulfide und die darauf folgende Reduction in den metallischen Zustand hält der Verf. für weniger brauchbar, als ein directes Schmelzen des Erzes mit oxydirenden Mitteln.

Versuche, die Erze mit Stahl, Phosphor, Arsenik und Natrium zusammenzuschmelzen führten zu keinem anwendbaren Resultat für die Aufschliessung.

Wöhler's Methode (Pogg. Ann. XXXI, 161), welche darin besteht, über eine zur schwachen Rothgluth erhitzte Mischung von Osmiridium mit Kochsalz feuchtes Chlorgas zu leiten übertrifft alle anderen Methoden an Eleganz und giebt bei Arbeiten im kleinen Maasstabe recht gute Resultate, obgleich mehrere Wiederholungen des Processes erforderlich sind, um die völlige Ueberführung des Erzes in lösliche Form zu erzielen. Diese Methode würde sich auch vortheilhaft für die Verarbeitung grösserer Mengen Erz eignen, wenn man sich grosser Porcellangefässe von plattgedrückt ellipsoidischer Form bedienen könnte, die an jedem Ende mit einer weiten Röhre von einigen Zoll Länge versehen sind.

Fritzsche und Struve (s. dies. Journ. XXXVII, 483) schmelzen das Erz mit gleichen Theilen von Kalihydrat und chlorsaurem Kali, wobei kein merkbares Entweichen von Osmiumsäure stattfindet. Die Temperatur darf bei diesem Process nicht hoch sein, das anfänglich starke Aufschäumen der Masse erfordert aber grosse Gefässe.

Dieser Umstand, sowie der grössere Kostenpunkt ist es, wesshalb der Verf. dem von Claus angegebenen Verfahren den Vorzug ertheilt.

Die Methode von Claus (Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854) besteht bekanntlich darin, dass das Erz mit 1 Th. Kalihydrat und 2 Th. Salpeter bei Rothgluth geschmolzen wird. Die erkaltete Masse wird darauf mit Wasser ausgelaugt, und die tief orangerothe Flüssigkeit, welche osmiumsaures und ruthensaures Kali enthält, mit einem Heber entfernt. Der mit Wasser aufgerührte Bodensatz wird dann, nachdem sich die schwereren, unangegriffenen Erztheile gesetzt haben, abgegossen, worauf das noch unzersetzte Erz abermals derselben Behandlung unterworfen wird. Claus versichert, dass er in zwei Operationen das Erz vollständig gelöst habe.

Der Verf. war dagegen bei Anwendung des californischen Osmiridiums nicht so glücklich. So waren z. B. bei 2 Schmelzungen von 500 Grm. Erz nur 200 Grm. in den löslichen Zustand übergeführt. Sehr wesentlich fand er für ein gutes Gelingen des Processes vorhergehendes Schmelzen des rohen Erzes mit kohlensaurem Natron, darauf folgendes Auslaugen und Auswaschen mit Wasser, um die Kieselsäure und andere Verunreinigungen zu entfernen.

Die Trennung des Osmiums und Rutheniums nach dem Verfahren von Claus hat die Unbequemlichkeiten, dass die zur Lösung der auflöslichen Theile erforderte Menge Flüssigkeit sehr gross, die Destillation derselben mit Säuren durch die Anwendung sehr grosser Retorten demnach lästig ist, und dass man sich ausserdem nicht genügend gegen die Dämpfe der Osmiumsäure schützen kann. Der Verf. hat desshalb folgende Methode vorgezogen.

Die geschmolzene Masse wird zerkleinert und mit Wasser, dem ein Zehntel seines Volumens starker Alkohol zugesetzt ist, in einem eisernen Gefässe gekocht, bis die Schmelze vollständig zertheilt ist. Hierbei wird das osmiumsaure Kali zu osmigsaurem Kali reducirt, während das ruthensaure Kali gänzlich zerlegt wird und das Ruthenium als ein schwarzes Oxydgemenge abscheidet. Die

Flüssigkeit wird dann mit dem leichten Bodensatz abgegossen, der Rückstand abermals mit Wasser und Alkohol gekocht und nach einigem Stehen abgegossen. Man erhält so eine Lösung von osmigsaurem Kali, eine grosse Menge schwarze Oxyde und ein schweres, grobes Pulver unzersetzten Erzes. Letzteres wird wieder mit Kali und Salpeter behandelt und wie angegeben weiter verarbeitet. Hatte das Erz die vorhergehende Reinigung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron erfahren, so findet man, dass nach 2 successiven Oxydationen die zurückbleibenden schweren Portionen hauptsächlich aus Eisenoxyd, von dem angewandten Gefäss herrührend, bestehen.

Die Lösung des osmigsauren Kalis wird mittelst eines Hebers von den schwarzen Oxyden, nachdem sie sich zu Boden gesetzt haben, entfernt. Diese enthalten ebenfalls noch einen Theil des im Erze enthaltenen Osmiums; sie werden, nachdem sie mit heissem Wasser und Alkohol gewaschen sind, in eine geräumige Tubulatretorte übergeführt. Durch den Tubulus derselben geht ein Sicherheitstrichter, durch welchen allmählich starke Chlorwasserstoffsäure eingetragen wird. Dabei findet eine sehr heftige Reaction statt, wodurch so viel Hitze entbunden wird, dass ein Theil der Osmiumsäure überdestillirt. Die Retorte ist desshalb mit einer kalt gehaltenen und dicht schliessenden Vorlage versehen, welche wiederum durch weite Abzugsröhren mit 2 oder 3 doppelhalsigen Flaschen verbunden ist, die eine starke Kalilösung und ein wenig Alkohol enthalten. Die giftigen Eigenschaften der Osmiumsäure erfordern einen völlig luftdichten Verschluss in allen Theilen des Apparates; und die Verbindungsröhren müssen, um möglicherweise vorkommende Verstopfungen durch auskrystallisirte Osmiumsäure zu verhindern, von nicht zu geringer Weite sein. Sobald ein Ueberschuss an Säure zugesetzt ist und die dabei eingetretene Einwirkung aufgehört hat, wird die Destillation durch Erhitzen im Sandbade fortgesetzt, bis sich keine Osmiumsäure mehr im Retortenhals absetzt, und die daselbst condensirte in Oeltropfen abgeflossen ist. Nachdem die Destillation beendigt und die Retorte abgekühlt ist, wird die Vorlage abgenom-

men und sogleich mit einem Kork verschlossen. Durch mässiges Erhitzen im Wasserbade treibt man die daselbst condensirte Osmiumsäure in die zweihalsigen Flaschen. Den Inhalt derselben dampft man mit der direct von der Schmelzung des Erzes erhaltenen Lösung zusammen im Wasserbade ab und erhält daraus durch Abkühlen Krystalle von osmigsaurem Kali. Dieses Salz ist in starken Salzlösungen schwerlöslich, wesshalb die Mutterlauge von den Krystallen nur noch Spuren von Osmium enthält und als werthlos fortgeschüttet werden kann.

Die dunkelrothbraune in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, darauf mit Wasser und wenig Salzsäure versetzt, wieder eingedampft, und dieser Process wiederholt, bis kein Geruch nach Osmiumsäure bemerkbar ist. Alsdann wird eine kalte, gesättigte Chlorkaliumlösung in grossem Ueberschuss zugesetzt. Diese löst die Chloride des Eisens und Palladiums und lässt die Chloride des Platins, Iridiums, Rhodiums und Rutheniums als unlösliche Doppelsalze zurück. Letztere werden anfangs mit einer gesättigten Chlorkaliumlösung ausgewaschen, die später durch eine Salmiaklösung ersetzt wird.

Schliesslich mag es nicht ohne Interesse sein, das Vorkommen der Platinmetalle und deren Verwerthung in Californien zu erwähnen. Es scheint, als ob jene Platinmetalle stets zugleich mit dem Gold lagern, und an dieses so innig gebunden sind, dass sie durch Waschen davon nicht getrennt werden können. Die Probiranstalt schmilzt dieses Gold mit seinem doppelten Gewicht Silbers, lässt absitzen und giesst die Goldlegirung ab. Nach Wiederholung dieser Operation, um den letzten Antheil Gold auszuziehen, behandelt man den Rückstand mit Salpetersalzsäure, und was sich darin nicht löst, wird an die Fabrikanten der Goldfedern verkauft, welche sich die härtesten Partikeln für die Spitzen der Schreibfedern aussuchen und den Rest des Osmium-Irids an die Münze zurückgeben. Der auf diese Weise resultirende Antheil von Osmium-Irid beträgt auf jede Million Dollar Gold nur wenige Unzen, er war im ersten Jahre $\frac{1}{2}$ Unze, dann 7—8 Unzen, dann wieder weniger, und letztes Jahr so reichlich als je.

Die für die Goldfedern tauglichen Körner von Osmium-Iridium sind rundlich und dicht, blättern sich nicht auf beim Schlagen oder Erhitzen, und sind so klein, dass 10—15000 von ihnen auf eine Unze gehen. Ihr Werth ist mindestens 250 Doll. pro Unze oder 2750 Doll. pro Cub.-Z.

Der übrige Rückstand von diesen ausgesuchten Körnern hat zur Zeit noch keine Verwendbarkeit gefunden.

X.
Ueber Legirungen.

Um die Gesetze der elektrischen Leitungsfähigkeit von Legirungen zu untersuchen, hat Dr. A. Matthiessen (Pogg. Ann. CX, 21) eine grosse Anzahl derselben aus verschiedenen Metallen dargestellt und deren specifisches Gewicht genommen. Zugleich wurde das specifische Gewicht derjenigen Metalle, welche die Constituenten der fraglichen Legirungen ausmachten, bestimmt, und da genau gewogene Mengen derselben in die Legirung einverleibt wurden, so ist auch des spec. Gew. derselben von drei Gesichtspunkten aus (den Volumen, Aequivalenten und Gewichten) berechnet worden. Wir entnehmen aus diesen Mittheilungen nur die spec. Gew. der einzelnen Metalle und verweisen rücksichtlich des ihrer Legirungen auf die im Original befindlichen umfangreichen tabellarischen Zusammenstellungen.

Folgende Metalle sind es, deren spec. Gew. im Mittel aus drei Bestimmungen (mit Ausnahme des Silbers) bei der nebenstehenden Temperatur ermittelt sind:

Antimon	6,713	bei	14,3°	C.	
Zinn	7,294	„	12,8	„	
Cadmium	8,655	„	10,5	„	
Wismuth	9,823	„	12,3	„	
Silber	10,468	„	13,2	„	(Mittel aus 13 Bestimmungen, die zwischen 10,424 und 10,511 schwankten.)
Blei	11,376	„	13,5	„	
Quecksilber	13,573	„	14,5	„	
Gold	19,265	„	12,8	„	

Die Darstellungsmethoden der genannten Metalle in möglichst reinem Zustande waren folgende:

Antimon nach Liebig's Verfahren.

Zinn, käufliches, wurde mit Salpetersäure oxydirt und das Oxyd mit Holzkohle reducirt.

Cadmium, käufliches, in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelmetall in Salzsäure gelöst, mit reinem kohlensauren Natron gefällt und das Carbonat theils mit Wasserstoff theils mit Holzkohle reducirt.

Wismuth, käufliches, in Magisterium verwandelt und dieses mittelst Holzkohle reducirt.

Silber und Gold, bezogen gereinigt von Johnson, Matthey, Hatton Garden, London.

Blei, käuflicher Bleizucker drei Mal umkrystallisirt und durch Glühen reducirt.

Quecksilber, käufliches, einen Monat mit Salpetersäure stehen gelassen und zeitweilig stark geschüttelt.

Alle Metalle gaben ziemlich übereinstimmende Resultate, auch nachdem sie vor jeder neuen Bestimmung des spec. Gew. wieder umgeschmolzen waren, nur das Silber nicht, mochte man es mit Borax oder im Wasserstoffstrom schmelzen. Sie wurden in Stäben von etwa 3—4 Millim. Dicke zu den Versuchen angewendet und das Verfahren bei der Bestimmung des spec. Gew. war folgendes:

An einem sehr feinen Platindraht hing man die Legirung in destillirtes Wasser, welches zuvor ausgekocht und im Vacuo erkaltet war. Für die Aufnahme des Quecksilbers diente ein Glasröhrchen, an welchem der Platindraht angeschmolzen war; sein Gewicht in Luft und Wasser war bei der Temperatur bestimmt, bei welcher die Versuche angestellt wurden.

Bei der Berechnung der spec. Gew. ist nach dem Ausdehnungscoëfficient der Metalle das Gewicht des verdrängten Wassers für die beobachtete Temperatur corrigirt. Alle Wägungen sind auf den luftleeren Raum reducirt und eine Correction für den in das Wasser eintauchenden Theil des Platindrahts angebracht.

Die allgemeinen Resultate, welche sich aus des Verf. Beobachtungen über die spec. Gew. der Legirungen entnehmen lassen, bestehen in folgenden Sätzen:

Die Antimonlegirungen nehmen durchschnittlich ein grösseres Volum ein, als die darin enthaltenen Metalle, sie dehnen sich also aus, während das Umgekehrte der Fall ist bei den Legirungen des Wismuths, Silbers, Golds und Quecksilbers.

Die Goldzinn- und die Goldblei-Legirungen sind alle sehr hart und spröde, wenn sie nicht einen sehr hohen Zinn- oder Bleigehalt haben. Die Legirungen zwischen $SnAu_2$ und Sn_3Au sind glasig auf dem Bruch, die von Sn_4Au an mit zunehmendem Zinngehalt krystallinisch, und Sn_5Au bis $Sn_{12}Au$ haben vollkommene Spaltungsflächen.

Die Goldbleilegirungen sind innen glasig, an der Oberfläche krystallinisch.

Alle Legirungen des Wismuths mit Antimon, mit Gold und mit Silber ziehen sich beim Abkühlen so zusammen, dass aus dem Innern flüssige Masse durch die erstarrte Oberfläche durchbricht, die von Wismuth mit Zinn haben theilweis ein wenig dieselbe Eigenschaft, die von Wismuth mit Blei nur dann, wenn sie aus Bi_2Pb bis Bi_4Pb bestehen, und unter denen von Wismuth mit Cadmium zeigen nur $BiCd_6$ und $BiCd_4$ eine kleine Zusammenziehung.

XI.

Darstellung und Bestimmung der Molybdänsäure.

Die bis jetzt üblichen Gewinnungsarten reiner Molybdänsäure beruhen bekanntlich entweder auf der Oxydation des Schwefelmolybdäns oder auf der directen Abscheidung der Säure aus einem ihrer Salze (Gelbbleierz) oder auf der Ueberführung der Säure in ein Schwefelsalz und Zer-

setzung des letzteren durch Säuren, worauf natürlich weiterhin das erste Verfahren eintritt.

A. v. Wich (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 43) hat alle bis jetzt vorgeschlagenen Methoden geprüft und findet als billigste und bequemste die von Elbers (s. dies. Journ. LVII, 479), wenn es die Abscheidung der Molybdänsäure aus dem Gelbbleierz gilt, und zur Gewinnung aus Molybdänglanz Rösten bei dunkler Rothgluth.

Die so erhaltene Säure wird, wenn sie nicht etwa durch Rösten eines reinen Sulfids dargestellt ist, folgendermaassen gereinigt: man löst sie in Soda auf, dampft das Filtrat zur Trockne und glüht den Rückstand mit seinem $\frac{1}{2}$ Gewicht Salmiaks. Nach Auswaschen des Kochsalzes wird das Gemenge von Sticksoffmolybdän und Molybdänoxyd mit Salpetersäure oxydirt. Auch kann man die rohe Säure in Ammoniak lösen, etwaiges Kupferoxyd durch einen Tropfen Schwefelammon und etwaige Phosphorsäure durch Magnesiasalz entfernen und dann durch Essigsäure die Molybdänsäure niederschlagen.

Als Methoden zur quantitativen Bestimmung der Molybdänsäure hat der Verf. folgende grösstentheils von H. Rose in seinem Lehrbuch angeführten einer Prüfung unterzogen:

1) Die Säure, frei oder in Verbindung mit Ammoniak wird im Wasserstoffstrom geglüht und verwandelt sich dabei in Oxyd, welches sich gut wägen lässt. — Die Resultate dreier Versuche fielen gegen die Rechnung um 0,032 p.C. resp. 0,003 und 0,106 p.C. zu gering aus.

2) Die Säure, wenn sie an Alkalien gebunden ist, wird in der warmen wässrigen Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt, der gelbe Niederschlag mit dem Fällungsmittel (verdünnt) ausgewaschen, bei 100° getrocknet, und ein Theil davon im Wasserstoffstrom geglüht; aus dem erhaltenen Molybdänoxyd die ganze Säure berechnet. Die drei Versuche lieferten ein um 0,373, 0,745 und 0,023 p.C. zu geringes Ergebniss.

3) Mit überschüssigem Schwefelammon versetzte Lösung eines molybdänsauren Salzes wird kochend und sehr verdünnt durch verdünnte Salzsäure gefällt, das Filtrat mit

Waschwässern zur Trockne gedampft, in Ammoniak und Schwefelammon wieder gelöst und wie vorher behandelt. Das zuletzt niedergeschlagene Schwefelmolybdän darf nicht auf das erste Filter aufgegeben werden, sonst wird das Filtrat von Neuem stark molybdänhaltig. Das Schwefelmolybdän wird bei 100° getrocknet und theilweis im Wasserstoffstrom in Bisulfid umgewandelt. — Die Resultate der drei Versuche ergaben Verluste von 0,285; 1,012 und 0,001 p.C.

4) Die Methode, aus sauren Lösungen das Molybdänsulfid niederzuschlagen, deren nicht geringe Schwierigkeiten schon H. Rose hervorhebt, hat dem Verf. in drei Versuchen 0,004, 0,047 und 0,434 p.C. Verlust geliefert.

Hierbei hat der Verf. beobachtet, dass die wässrige Lösung des molybdänsauren Ammoniaks sehr oft weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammon in Sulfid verwandelt wird, es entsteht im Gegentheil bei Zusatz von Ammoniak eine Fällung und bei Zusatz von Schwefelammon eine weisse Trübung und auch der Rückstand einer solchen zur Trockne gebrachten Lösung lässt sich durch Ammoniak und Schwefelammon nicht wieder in Lösung bringen. Nur durch Aufkochen mit Salzsäure entsteht Lösung und in dieser wird dann sowohl durch Schwefelwasserstoff als durch Schwefelammon die Molybdänsäure umgewandelt.

5) Ammoniakalische Lösung der Molybdänsäure mit Chlorbaryum zu fällen und den Niederschlag auf gewogenem Filter zu bestimmen oder das Filter sammt Niederschlag zu glühen, gab in drei Versuchen folgende Verluste: 0,516, 0,180 und 0,565 p.C.

6) Neutrale Lösung des krystallisirten Ammoniaksalzes wurde mit concentrirter Chlorbaryumlösung gefällt, aufgekocht und der Niederschlag auf dem Filter bei 100° getrocknet und gewogen. — Zehn Versuche ergaben im Mittel einen Verlust von 1,091 p.C., davon der grösste 2,173, der kleinste 0,388.

7) Molybdänsaures Natron wurde mit fein geriebenem Chlorbaryum (gleiche Gewichte) im Platintiegel geglüht,

mit Wasser ausgekocht, darauf ein Volum 80 p.C. Alkohol zugesetzt und schliesslich auf dem Filter mit 40 procent. Weingeist ausgewaschen, bei 100° getrocknet. — Das Mittel aus 10 Versuchen ergab 0,225 p.C. zu wenig, die grösste Abweichung war 0,631, die kleinste 0,002.

Das Ammoniaksalz kann nicht auf ähnliche Weise mit Chlorbaryum geglüht werden, weil stets partielle Reduction stattfindet.

XII.
Zur Kenntniss der Cerverbindungen.

Von

M. Holzmann.

Mit der Fortsetzung meiner früheren Untersuchung über Cerverbindungen*) beschäftigt, hatte ich eine neue Classe von salpetersauren Doppelsalzen des Cers gefunden, die das Cer aber nicht als Oxyduloxyd, sondern nur als Oxydul enthalten. So hatte ich die Doppelsalze des Ammoniums, Kaliums, Strontiums, Magnesiums, Zinks, Mangans, Nickels, Kobalts und Urans theils durch Auflösen des betreffenden Metalls in einer stark sauren Lösung von salpetersaurem Ceroxyduloxyd, theils durch Mischen der beiden salpetersauren Lösungen dargestellt. Die Desoxydation des Ceroxyduloxyds war im ersten Falle durch den bei der Auflösung des Metalls sich entwickelnden Wasserstoff, im zweiten durch Kochen des salpetersauren Ceroxyduloxyds mit Alkohol bewirkt. Enthält die Flüssigkeit viel freie Säure, so muss der Alkohol sehr vorsichtig zugesetzt werden, da die stürmische Gasentwickelung leicht ein Uebersteigen verursacht. Die Analysen des Ammonium-, Zink-, Nickel, Kobalt- und Mangan-Salzes hatte ich

---

*) Dies. Journ. LXXV, 321.

bereits beendigt, als mir die Abhandlung von Lange*) in die Hände kam, in welcher die nämlichen Verbindungen beschrieben werden. Ich habe daher meine Arbeit über diesen Gegenstand aufgegeben, und führe meine Beobachtungen nur in so weit an, als sie mit denen Lange's nicht übereinstimmen.

Hinsichtlich des *Magnesium-Doppelsalzes* bemerke ich, dass es nicht schwach rosa gefärbt, sondern vollkommen farblos ist, und dass es ausserdem nur sechs Atome Krystallwasser enthält. Da diese Zusammensetzung von der der übrigen Salze abweicht, so analysirte ich die Producte verschiedener Darstellungen; ich erhielt aber immer dieselben Zahlen. Das Salz selbst war erhalten durch Vermischen gleicher Theile sehr concentrirter Lösungen von salpetersaurer Magnesia und salpetersaurem Ceroxydul, und langsames Verdunsten der Flüssigkeit über Aetzkalk und Chlorcalcium. Die Krystalle, die oft schön ausgebildete sechsseitige rhomboëdrische Tafeln von 1—2 Centim. Durchmesser darstellen, sind leicht löslich in Wasser und Alkohol und zerfliessen allmählich in feuchter Luft. Zur Analyse wurde das Salz drei oder vier Mal umkrystallisirt, dabei die Bildung grösserer Krystalle durch Umrühren verhindert und über Kalk und Chlorcalcium getrocknet.

1) 0,6942 Grm., mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt und die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt, gaben 0,4156 Chlorsilber. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit, mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak versetzt, gab 0,1691 pyrophosphorsaure Magnesia. Das überschüssige Silberoxyd wurde mit Salzsäure behandelt und die Lösung mit oxalsaurem Ammoniak gefällt; beim Glühen desselben blieben 0,1647 Ce_3O_4 **).

2) 0,52 Grm., in Wasser gelöst und mit oxalsaurem Ammon gefällt, gaben 0,1235 Ce_3O_4; das Filtrat gab mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron 0,1237 $(MgO)_2PO_5$.

*) Dies. Journ. LXXXII, 129.

**) Es geht hieraus hervor, dass nur das salpetersaure Ceroxydul seine Säure an das Silberoxyd abgiebt; die gefundene Menge des Chlorsilbers entspricht demnach auch nur dem halben Salpetersäuregehalt des Salzes.

3) 0,4527 Grm. gaben nach Dumas' Methode (die Substanz in einem Platinschiffchen) 43,09 C.C. N bei 0° C. und 760 Mm. Druck. Der Rückstand, mit concentrirter Salpetersäure behandelt und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, gab 0,1078 Ce_3O_4; und das Filtrat davon, mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak niedergeschlagen, hinterliess 0,1093 $(MgO_2)PO_5$.

4) 0,9543 Grm. in Wasser gelöst und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt gaben 0,2307 Ce_3O_4 und das Filtrat nach dem Eindampfen und Glühen 0,0778 MgO.

5) 0,5343 Grm., auf gleiche Weise behandelt, gaben 0,1285 Ce_3O_4 und 0,045 MgO.

Die Zahlen führen zur Formel:



$$CeO, NO_5 + MgO, NO_5 + 6HO.$$

	Theorie.		Versuch. 1.	2.	3.	4.	5.
CeO	54	22,88	22,61	22,63	22,69	23,04	22,92
MgO	20	8,48	8,77	8,58	8,70	8,15	8,42
NO_5	54	22,88	22,53	—	46,13 (NO₅ + NO₅)	—	—
NO_5	54	22,88	—	—		—	—
6HO	54	22,88	—	—	—	—	—
	236	100,00					

Das salpetersaure Doppelsalz des *Ceroxyduls* mit *Ammoniak* ist von Lange nicht beschrieben worden. Es wird erhalten durch Vermischen gleicher Theile der ziemlich concentrirten Lösungen, Eindampfen und Auskrystallisiren über Kalk und Chlorcalcium. Lässt man die heisse Lösung langsam abkühlen, so erstarrt sie zu einer grossstrahligen krystallinischen Masse; kühlt man aber unter Umrühren die Flüssigkeit schnell ab, so lässt sich das feine Krystallmehl leicht von der Mutterlauge befreien. Das Salz ist vollkommen farblos, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und zerfliesst schnell in feuchter Luft.

1) 0,5585 Grm. des drei Mal umkrystallisirten und über Aetzkalk und Chlorcalcium getrockneten Salzes gaben mit Platinchlorid und Salzsäure eingedampft nach dem Abfiltriren und Glühen des Platinsalmiaks 0,1485 Pt. Das Filtrat gab nach dem Entfernen des überschüssigen Platins

durch Schwefelwasserstoff, mit oxalsaurem Ammoniak gefällt 0,1702 Ce_3O_4.

2) 0,4325 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,112 Pt.

3) 0,3138 Grm., mit oxalsaurem Ammmoniak gefällt und geglüht, hinterliessen 0,0977 Ce_3O_4.

4) 0,5905 Grm. gaben nach Dumas' Methode 74,44 C.C. Stickstoff bei 0° C. und 760 Mm. Druck.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Formel:



$$2(CeO, NO_5) + NH_4O, NO_5 + 8HO.$$

	Theorie.			Versuch. 1.	2.	3.	4.
2CeO	108	29,35		29,04	—	29,67	—
NH_4O	26	7,06	N_4 15,22	6,98	6,80	—	15,84
$3NO_5$	162	44,02		—	—	—	
8HO	72	19,57		—	—	—	—
	368	100,00					

Nachträglich habe ich noch das salpetersaure Doppelsalz des *Ammoniaks* und *Ceroxyduloxyds* dargestellt. Eine Mischung der beiden Salzlösungen über Aetzkalk und Chlorcalcium gelassen, giebt nach einiger Zeit schön orangerothe, warzenförmig gruppirte Krystalle, die unter dem Mikroskope als sechsseitige Prismen erscheinen, und die an der Luft sehr bald zerfliessen. Das Salz, einige Mal aus Wasser umkrystallisirt und über Aetzkalk und Chlorcalcium getrocknet, gab bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0,4285 Grm., in Wasser und auf gleiche Weise wie das Oxydulsalz behandelt, gaben 0,1477 Pt und 0,1265 Ce_3O_4.

2) 0,5442 Grm., auf gleiche Weise behandelt, lieferten 0,1832 Pt und 0,16 Ce_3O_4.

3) 0,4645 Grm., direct geglüht, gaben 0,1385 Ce_3O_4.

4) 0,5684 Grm. gaben nach Dumas' Methode 91,52 C.C. Stickstoff bei 0° C. und 760 Mm. Druck.

5) 0,5638 Grm. mit schwefliger Säure reducirt und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, gaben 0,1658 Ce_3O_4.

Ich hielt es für überflüssig, die Oxydationsstufe des Cers zu bestimmen, denn die gefundenen Zahlen stimmen genau mit der Formel:



$$\left.\begin{matrix}CeO\\2NH_4O\end{matrix}\right\}3NO_5 + Ce_2O_3, 3NO_5 + 3HO.$$

Diese Formel ist analog der früher gefundenen Zusammensetzung des Kaliumdoppelsalzes.

	Theorie.			Versuch. 1.	2.	3.	4.	5.
Ce_3O_4	170	29,67		29,52	29,40	29,82	—	29,43
$2NH_4O$	52	9,08	N_8 19,55 (2NH₄O + 6NO₅)	9,05	8,91	—	20,23	—
$6NO_5$	324	56,54		—	—	—		—
$3HO$	27	4,71		—	—	—	—	—
	573	100,00						

Bei dem Versuche, ein salpetersaures Doppelsalz von Ceroxyduloxyd und Anilin darzustellen, oxydirte sich letzteres augenblicklich unter Abscheidung eines schmutzig grünen flockigen Niederschlags. Selbst eine sehr geringe Menge von Ceroxyduloxyd kann auf diese Weise aufgefunden werden, denn die Flüssigkeit nimmt in verdünntem Zustande sogleich eine rothe Farbe an.

Das salpetersaure Ceroxydul indessen scheint mit organischen Basen Doppelsalze zu bilden, mit deren Untersuchung ich gegenwärtig beschäftigt bin.

Vermischt man eine Lösung von *Cerchlorür* mit *Platinchlorid* und dampft die Flüssigkeit ziemlich stark ein, so erhält man beim Erkalten orangefarbene Krystalle, die leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether sind, die im Wasserbade schmelzen und in feuchter Luft zerfliessen. Eine alkoholische Lösung liefert bei langsamer Verdunstung über Chlorcalcium schön ausgebildete rechtwinklige Prismen.

Zur Analyse wurde das Salz einige Mal umkrystallisirt und über Chlorcalcium und Aetzkalk getrocknet.

1) 0,9615 Grm. mit Schwefelwasserstoff gefällt, gaben nach dem Glühen des Schwefelplatins 0,2375 Pt. Das Filtrat lieferte nach dem Kochen und Fällen mit oxalsaurem

Ammoniak 0,2671 Ce_3O_4. Die Flüssigkeit, mit salpetersaurem Silber niedergeschlagen, gab noch 1,3485 AgCl.

2) 0,7820 Grm., in Alkohol gelöst und mit Salmiak versetzt, gaben nach dem Abfiltriren des Platinsalmiaks 0,1904 Pt. Das Filtrat gab mit oxalsaurem Ammoniak 0,22 Ce_3O_4.

3) 0,6215 Grm., auf gleiche Weise behandelt, gaben 0,151 Pt und 0,1724 Ce_3O_4.

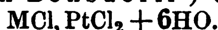
Diese Zahlen entsprechen der Formel:



$$(CeCl)_2PtCl_2 + 8HO.$$

	Theorie.		Versuch.		
			1.	2.	3.
2Ce	92	22,72	22,55	22,84	22,53
Pt	99	24,44	24,70	24,35	24,30
4Cl	142	35,06	34,69	—	—
8HO	72	17,78	—	—	—
	405	100,00			

Die salzsauren Doppelsalze des Mangans und Magnesiums stimmen mit dieser Zusammensetzung nicht überein, denn sie haben nach Bonsdorff*) die Formel:



$$MCl, PtCl_2 + 6HO.$$

Vermischt man concentrirte Lösungen von *Cerchlorür* und *Jodzink*, und lässt man die Mischung längere Zeit über Chlorcalcium und Aetzkalk stehen, so erhält man gewöhnlich eine zähe, syrupartige Masse, und nur selten ein krystallisirtes Doppelsalz, welches in Wasser und Alkohol löslich ist. Die Reinigung desselben ist mir bisher nicht gelungen, da es mit grosser Begierde Wasser anzieht, sich nur äusserst schwierig umkrystallisiren lässt und in der Wärme zersetzt wird.

Schliesslich will ich noch anführen, dass *oxalsaures Ceroxydul*, Lanthan- oder Didymoxyd in vollkommen regelmässig ausgebildeten Rhomboëdern, die oft einen Durchmesser von 2—3 Millimetern erreichen, erhalten werden kann, wenn es in ziemlich concentrirter, warmer Salpetersäure gelöst und dann über Aetzkali der langsamen Verdunstung überlassen wird. Ein saures Salz wird jedoch auf diese Weise nicht erhalten, selbst wenn man freie Oxalsäure zu gleicher Zeit mit löst. Es hinterliessen nämlich

*) Gmelin's Handbuch, III, 765 u. 767.

0,7968 Grm. des lufttrocknen Salzes beim Glühen 0,3605 Ce_3O_4, entsprechend 36,70 p.C. Cerium; und 1,3862 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,4784 CO_2 und 0,4175 HO, entsprechend 9,41 p.C. Kohlenstoff und 3,35 p.C. Wasserstoff. Die Formel $C_4O_8Ce_2 + 8HO$ verlangt aber 36,51 Cerium, 9,52 Kohlenstoff und 3,18 p.C. Wasserstoff. — Wendet man bei der Lösung des Salzes zu concentrirte Säure an, und erwärmt man bis zum Sieden der Flüssigkeit, so tritt eine theilweise Zersetzung ein und Oxalsäure krystallisirt beim Erkalten aus.

New Lodge, den 1. Aug. 1861.

XIII.
Ueber die chemische Natur des Stahls.

Im Schoosse der Academie der Wissenschaften zu Paris hat sich seit dem letzten Viertel des vorigen Jahres eine lebhafte Discussion über die chemische Constitution des Stahls entsponnen, an welcher ausser den beiden Vertretern zweier entgegengesetzten Ansichten, Caron und Fremy, noch andere Gelehrte mehr oder weniger mittelbaren Antheil genommen haben.

Bis heute ist weder eine Vermittelung zwischen den beiden auseinandergehen Ansichten angebahnt, noch lässt sich aus dem vorliegenden Material selbst annähernd ein wahrscheinliches Urtheil über die ausschliessliche Richtigkeit einer derselben bilden; aber wegen der wissenschaftlichen und technischen Wichtigkeit des Gegenstandes und wegen der voraussichtlichen weiteren gründlichen Ausspinnung der Discussion ist es wohl zweckmässig, die vom October 1860 bis Juni 1861 in den *Comptes rendus* veröffentlichten Mittheilungen übersichtlich zusammenzufassen.

Zuerst theilte H. Caron (C. r. LI, p. 564) das Resultat einiger Versuche mit, welche unzweifelhaft zu dem Schluss führten, dass eine schnelle und gründliche Cämentation des Eisens nur durch die Anwesenheit von Cyanverbindungen bewirkt werde. Da nun die Umstände zur

Bildung derselben in dem gewöhnlichen technischen Verfahren der Cämentation stets vorhanden sind, so liess sich annehmen, dass immer die Cyanüre die Ursache der Stahlbildung seien. Die directen Versuche, bei denen ein in einem Porcellanrohr befindliches mit Kohlenstücken umgebenes Eisenstück im Coaksfeuer stark roth geglüht wurde, lehrten, dass bei Durchleiten von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickstoff, Luft und reinem Kohlenwasserstoff während zweier Stunden keine Cämentation eintrat, dagegen sofort, wenn man Ammoniakgas durch das Rohr führte. Dass aber das hierbei entstehende Cyanammonium die Ursache der schnellen Cämentation war, zeigte ein directer Versuch, in welchem das Eisenstück ohne Kohlen in Cyanammoniumdampf roth geglüht wurde. Es lag nahe, auch die Cyanüre anderer Metalle auf ihre analoge Wirkung zu prüfen, da ja überdiess schon lange die technische Anwendung des Blutlaugensalzes beim Cämentiren bekannt war, und hierbei gewann man das Resultat, dass in der That die Cyanüre des Kaliums, Natriums, Baryums und Strontiums vollkommen eben so gute Dienste leisteten, nicht aber die des Calciums und Magnesiums, wenigstens nicht unter den von dem Experimentator hergestellten Bedingungen, weil unter diesen sich die Cyanüre der letzteren beiden Metalle überhaupt nicht bilden. Es wurde nämlich nach seinem Verfahren stets die das Eisenstück umgebende Kohle mit den Auflösungen der zu prüfenden Metalloxyde getränkt und die Erhitzung in einem Strom trockner Luft vorgenommen.

Durch spätere Versuche, welche im Grossen auf der Hütte von Montataire ausgeführt sind, hat Caron das Resultat erzielt (C. r. LII, p. 677), dass das vorzüglichste Cämentationsmittel ein Gemenge von 3 Th. Kohle und 1 Th. kohlensauren Baryt (Witherit) sei. Das Cyanbaryum, welches in diesem Fall der Vermittler ist, hat vor den Cyanüren der Alkalien den Vorzug geringerer Flüchtigkeit und der viel grösseren Beschleunigung des Processes, freilich bei einer höher zu steigernden Temperatur. Die oberflächliche Cämentation geschieht in ½ Stunde, welche beim anderen Verfahren 4—5 Stunden erfordert und das

Cämentpulver ist unverwüstlich, man braucht nur dann und wann den unvermeidlichen Abgang an verbrannter Kohle wieder zu ersetzen. Was aber die schleunige Beendigung des Processes, abgesehen von der Kostenersparniss, besonders werthvoll macht, ist die Erhaltung der sehnigen Structur im Innern des oberflächlich cämentirten Stabeisenstücks. Diese wird stets dann vernichtet und das Gefüge stets krystallinisch, wenn die Erhitzung zu lange dauert (s. unten Carré). Man kann aber auch mit jenem Pulver tief ins Innere hineincämentiren (durch längeres Erhitzen) und bei Umänderung der Oefen lässt sich auch ein continuirliches Verfahren einrichten, so dass man die zeitraubende Abkühlung der Oefen, wie sie bis jetzt nothwendig ist, vermeidet.

Gleich nach der ersten Mittheilung Caron's eröffnete E. Fremy der Academie (C. r. LI, p. 567), dass er schon lange mit Untersuchungen über die Zusammensetzung des Gusseisens und Stahls beschäftigt und zu der Ueberzeugung gelangt sei, das Wesentlichste im Stahl sei der Stickstoffgehalt desselben. Diess sei schon von Marchand bewiesen und die braune Substanz, welche nach Behandlung des Stahls mit Kupferchlorid hinterbleibt, beweise es ebenfalls durch die Ammoniakentwickelung beim Erhitzen. In ihr seien Kohlenstoff und Stickstoff zu *einem dem Cyan ähnlichen zusammengesetzten Radical* verbunden und als Zersetzungsproduct desselben trete das stinkende Oel auf, welches sich bei Behandlung von Gusseisen und Stahl mit Säuren bemerklich macht. Ueberhaupt dürfte man jetzt den Unterschied zwischen Gusseisen, Feinmetall und Stahl nicht mehr in der blossen quantitativen Differenz ihres Kohlegehalts suchen, sondern in dem, was ausser Eisen und Kohle noch in die Zusammensetzung eingeht. Diess kann zuweilen ein Metalloid, wie Schwefel oder Phosphor oder Arsen, sein, zuweilen ein zusammengesetzter Körper, stickstoffhaltig und dem Cyan ähnlich, wie dieses durch Metalloide umwandelbar und als neue Verbindung mit dem Eisen sich verbindend zu dem, was wir weisses, graues, halbirtes Feinmetall und Stahl nennen. Schmilzt man graphitreiches Holzkohleneisen mit kiesel-,

schwefel-, phosphor- oder arsenhaltigen Zuschlägen um, so wird es weiss und eines der genannten Metalloide ersetzt den Kohlenstoff, welcher in Gestalt von Graphit sich abscheidet.

Bei dieser Gelegenheit erinnert Despretz (ib. p. 569) an seine schon im Jahre 1829 bekannt gemachte Verbindung des Eisens mit 11,5 p.C. Stickstoff, welche theils indirect, theils direct herzustellen sei.

Gegen Fremy's Theorie über die Rolle, welche der Stickstoff im Cämentationsprocess spielt, macht Caron (C. r. LI, p. 938) folgende Einwände. Zunächst bezieht er sich auf die Analysen Marchand's (dies. Journ. Bd. XLIX, 362), welcher den Stickstoffgehalt nie höher als 0,02 p.C., meistens geringer und bisweilen gar nicht fand, jedenfalls aber die Anhäufung desselben in der kohligen Materie, die nach Lösung des Metalls in Salzsäure hinterbleibt, bezweifelt. Er hebt ferner hervor, dass in dieser kohligen Materie Berzelius keinen Stickstoff gefunden haben kann, da er sie mit Ulminsäure vergleicht, und wenn sie dennoch mit Alkalien Ammoniak entwickelt, so muss der Stickstoffgehalt höchst wahrscheinlich in einer Beimengung gesucht werden. Dergleichen Beimengungen kommen nun im Gusseisen sehr häufig vor, besonders als Stickstoff-Cyantitan, wahrscheinlich aber mag sich auch Stickstoffsilicium mit vorfinden, da Silicium stets vorhanden ist und die grosse Verwandtschaft des Stickstoffs zu letzterem neuerdings bekannt geworden ist. Auch der üble Geruch bei Auflösen des Eisens in Säuren müsse hauptsächlich in der Entstehung des Siliciumwasserstoffs gesucht werden. Jedenfalls sei es vor der Hand ganz zweifelhaft, an welche der verschiedenen Beimengungen des Eisens der Stickstoff gebunden sei, da man bisher weder das Eisen noch den Kohlenstoff direct mit dem Stickstoff habe verbinden können. Was aber die Fähigkeit des Schwefels, Phosphors und Arsens betrifft, gleich dem Kohlenstoff das Eisen hart und brüchig zu machen, so seien diese Producte ganz anderer Beschaffenheit als der Stahl, wenn sie auch in der Härte und Brüchigkeit mit ihm übereinstimmten.

Als Grundlage für seine Ansichten theilt nun zunächst Frémy eine Reihe Versuche über das Stickstoffeisen mit (C. r. LII, 321). Er fand die Zersetzung des Ammoniaks durch reines Eisen, wie es Despretz früher angegeben, genau bestätigt, er fand, dass mit reinem Stickstoff das Eisen sich nur äusserst schwierig verbinde, dagegen leicht, wenn es im *status nascendi* sei, z. B. wenn man über Eisenoxyd Wasserstoff und Stickstoff gleichzeitig leite, oder wenn das Gemenge von Kohle und Eisenoxyd im Wasserstoffstrom erhitzt werde. Alle diese Methoden aber liefern nur sehr wenig Ausbeute und erst nach längerer Zeit. Dagegen erhält man das Stickstoffeisen sehr leicht und schnell, wenn wasserfreies Eisenchlorür in trocknem Ammoniakgas schwach erhitzt wird. Es bildet eine graue bisweilen metallisch glänzende weisse Masse, die leicht zerreiblich, weniger oxydabel als reines Eisen ist, und von Salpetersäure sehr langsam, von Salzsäure oder Schwefelsäure sogleich heftig angegriffem wird; sie nimmt leicht dauernden Magnetismus an. Glüht man sie schwach in Wasserstoffgas, so entweicht Ammoniak und es hinterbleibt reines Eisen. Auf diese Weise analysirt ergab sich ein Gewichtsverlust von 9,3 p.C. für das Stickstoffeisen, entsprechend Fe_5N, während Despretz's Verbindung Fe_4N entspricht. Inzwischen legt Frémy keinen Werth auf diese Formel, da die Zusammensetzung wahrscheinlich wechselnd ist, es auch vielleicht mehrere Verbindungen des Stickstoffs mit Eisen giebt. Reine Eisencylinder, in Ammoniakgas erhitzt, bekamen auf dem Aeusseren eine leicht zerreibliche Schicht, die aus Fe_5N bestand, im Innern waren sie metallisch, sehr brüchig, doch noch feilbar, und enthielten weniger Stickstoff. — Die bemerkenswertheste Veränderung erlitt das Stickstoffeisen, wenn es mit Kohle geglüht wurde. Es ging in eine metallische, durch Ablöschen sich härtende Masse über, welche beim Erhitzen im Wasserstoffstrom kein Ammoniak mehr giebt und dem Stahl gleicht.

Der Stickstoffgehalt eines Eisens ist nun nach weiteren Mittheilungen Frémy's (C. r. LII, p. 415 u. 635) die Grundlage für dessen Umwandelbarkeit in Stahl. Die bis-

herige Annahme, dass der Stahl eine Kohleverbindung des Eisens sei, verwirft der Verf. durchaus und setzt die alten Versuche, welche diess beweisen sollten, auf Rechnung von Missverständnissen. Denn wenn man Eisen in trocknem Leuchtgas erhitze, so entstehe nur ein graues, graphitreiches, hämmerbares Gusseisen. Wenn dagegen ein hinreichend stickstoffhaltiges Eisen diesem Process unterworfen werde, so erhalte man Stahl und zwar von vorzüglichem Korn. Dasselbe Resultat ergiebt sich, wenn gleichzeitig mit Ammoniak und Leuchtgas das Eisen behandelt wird. Dass nun dieses Product in der That Stickstoff gebunden enthalte und der Stickstoff nicht blos vorübergehend zur Assimillation des Kohlenstoffs diente, ermittelte der Verf. durch Glühen desselben in Wasserstoff, wobei reichlich sich Ammoniak entwickelte (im Widerspruch mit seiner früheren Erfahrung an dem mit Kohle geglühten Stickstoffeisen s. oben. D. Red.). Auf gleiche Weise konnte man in verschiedenen Stahlsorten des Handels den Stickstoff nachweisen. Der Verf. hält daher an der Ansicht fest, der Stahl sei ein *gekohltes Stickstoffeisen* (*fer azotocarburé*); ohne Stickstoff kein Stahl. Inzwischen sei es doch nicht unwahrscheinlich, dass es stahlartige Zustände des Eisens geben möge, in denen sowohl Kohlenstoff als Stickstoff durch analoge Körper vertreten seien. — Dieser letztern Ansicht stimmt Chevreul zu (ib. 424), indem er an die merkwürdigen kohlefreien Stahlarten erinnert, welche Faraday und Stodart aus geschmolzenem Eisen und Iridium und Osmium erhielten. Dass die industrielle bis jetzt übliche Darstellungsart des Stahls des nothwendigen Stickstoffs nicht ermangelt, sei eine bekannte Thatsache, da ja alle Holzkohlen Stickstoff enthalten und überdiess in den Cämentirkasten stets Luft mit Stickstoffgehalt anwesend sei. Für die Wichtigkeit des Stickstoffgehalts in der zum Cämentiren dienenden Kohle spreche ferner der Umstand, dass dieselbe nach mehrmaligem Gebrauch nicht mehr wirke, weil sie ihren Stickstoffgehalt verloren (an das Eisen abgegeben) habe. In dem Fall der Stahlbereitung durch Puddeln oder Schmieden seien es theils die Verbrennungsproducte, theils die atmosphä-

rische Luft, welche den Stickstoff liefern. Zur Stahlbereitung gehöre aber jedenfalls ein von Silicium ganz und von Schwefel und Phosphor fast völlig freies Eisen, denn nur in solches sei directen Versuchen gemäss Stickstoff einführbar. Die Art, wie der Stickstoff bei der Cämentation wirke, sei folgende: in der Gestalt von Ammoniak trifft er das Stabeisen, der Wasserstoff des Ammoniaks trennt sich vom Stickstoff, welcher sich mit dem Eisen verbindet, und entweicht, indem er das Stickstoffmetall dadurch porös macht; die Kohlenwasserstoffe nachher zersetzen das Stickstoffeisen, indem ihr Wasserstoff mit dem Ueberschuss des Stickstoffs im Eisen als Ammoniak oder Cyanammonium entweicht — wodurch ebenfalls Porosität des Metalls und blasiges Aussehen bewirkt wird — und ihr Kohlenstoff mit dem Rest des Stickstoffs vereint als wesentliches Element im Stahl verbleibt.

Da die Bedingungen, unter denen nach Frémy der Stickstoff in Wechselwirkung mit dem Eisen und Kohlenstoff tritt, bekanntermaassen auch der Cyanbildung günstig sind, so stellt Caron (C. r. LII, p. 635) diesen chemischen Process in den Vordergrund und entwickelt seine Cämentationstheorie auf Grund seiner früheren Versuche nochmals dahin, dass die Stahlbereitung vermittelst Cyanüre vor sich gehe. Er kümmert sich nicht darum, ob auch der Stickstoff des Cyans eine Rolle spiele und im Product fixirt bleibe, da es nicht feststehe, dass der Stickstoffgehalt überall vorhanden sei, und dass man auch ohne stickstoffhaltige Materien oder Umgebungen Stahl darstellen könne.

In Bezug auf Caron's Cämentationstheorie vermittelst der Cyanüre eröffnen de Ruolz und de Fontenay der Academie (C. r. LII, p. 640), dass nach einem von ihnen den Hütten von Flize und Boutancourt (Ardennen) überlassenen Verfahren hier schon seit 1857 Gusstahl direct (ohne vorgängige Cämentation) mittelst Cyanüren fabricirt werde und das Product auf der Industrieausstellung in St. Dizier den ersten Preis erhalten habe.

Die Einwürfe, welche gegen Frémy's Theorie ferner von Caron (C. r. LII, p. 515 und 960) und von Gruner (C. r. LII, p. 681) gerichtet worden sind, sind folgende:

Der Erstere bemerkt zunächst, dass die Mittheilungen Frémy's über das Stickstoffeisen ihm nicht unbekannt gewesen, da sie ja schon in Graham-Otto's Lehrbuch 1855 angeführt seien, er also mit vollem Bewustsein der Thatsachen Frémy's seine eigenen Versuche über Cämentation begonnen habe und fortsetzen wolle. Was das Experiment der Einwirkung des Leuchtgases auf Stickstoffeisen anlange, so könne er einen Unterschied zwischen den seinigen mit Cyanammonium nicht darin erkennen; denn da das Stickstoffeisen, in Wasserstoff erhitzt, Ammoniak und dieses mit Kohlenstoff in Berührung Cyanammonium bilde (Langlois), so habe Frémy auch mittelst Cyanammon cämentirt, weil das Leuchtgas freien Wasser- und in der Hitze auch freien Kohlenstoff mit sich führt. — Was aber die Wichtigkeit und unerlässliche Anwesenheit des Stickstoffs im Stahl anlange, so könnten nur quantitative Analysen darüber entscheiden. Das äussere Ansehen eines irgend wie umgewandelten Eisenstabs, der dem Stahl ähnelt, sei keine Bürgschaft für geschehene Cämentation, sondern nur die Härtung eines vorher hämmerbaren Stücks.

Hierauf entgegnet Frémy (ib. p. 518): die Unerlässlichkeit des Stickstoffs in der Cämentation sei vor ihm noch von Niemand hervorgehoben und die Cämentation durch Cyanüre beweise jedenfalls nichts dagegen. Der Stickstoff spiele die doppelte wichtige Rolle, dass er sich zuerst mit dem Eisen verbinde, und dass nachmals bei Zersetzung dieser Verbindung durch Wasserstoff das Eisen porös werde und dem Kohlenstoff der Gase Eingang in das Metall gestatte.

Gruner antwortet Frémy auf die Frage, ob nicht das Leuchtgas zur Stahlbereitung von den Fabrikanten benutzt werden könnte? dass dieses schon vor 25 Jahren von Macintosh versucht sei und zwar mit Erfolg, dass aber auch leicht Ueberkohlung eintrete. Wenn nun der Stahl wirklich, wie Frémy behauptet, Stickstoff wesentlich enthalte, so könne er ihn zwar bei Anwendung des Leuchtgases aus diesem bekommen, aber wenn man Stahl, wie häufig, unter eisen- und manganhaltigen Schlacken

puddle, dann sei sein Stickstoffgehalt nur erklärlich, wenn das zu puddelnde Eisen ihn schon vorher enthalte. Was den analytischen Nachweis des Stickstoffs nach Frémy's Verfahren betrifft, so könne man sich nicht wohl erklären, wie bei einer gewissen Temperatur das Eisen dem Ammoniak Stickstoff entziehe und Wasserstoff frei mache und bei derselben Temperatur Wasserstoff den Stickstoff vom Eisen lostrenne. — Für den nur quantitativen Kohlegehalt des Eisens und Stahls spreche das reine weisse Eisen von Siegen, welches sich härten und schmieden lasse wie Stahl.

Die Methode, durch Wasserstoff dem Stahl seine werthvollen Eigenschaften zu nehmen oder nach Frémy Stickstoff zu entziehen, hat Caron (a. a. O.) genau geprüft und sich überzeugt, dass dieses nur dann geschieht, wenn der Wasserstoff unrein ist, namentlich wenn er Wassergas und Luft enthält. Dann entzieht man ihm aber auch seinen Kohlenstoff. Die Versuche, welche Caron mit sehr reinem (aus HCl dargestellten) Wasserstoff, durch Phosphorsäure, glühenden Platinschwamm und Chlorcalciumröhren geleitet, anstellte, gaben ein zweifelhaftes Resultat. Denn ein blinder Versuch lieferte so viel Platinsalmiak, dass sich 0,1 Milligrm. Stickstoff berechnete und zwar eben solche mit 29,3 Grm., resp. 35,553 Grm. Stahl gaben 1 resp. 1,3 Milligrm. Stickstoff, also weniger als $\frac{1}{35000}$ des Stahls. Der Gewichtsverlust des Stahls war gleich Null und er hatte alle seine guten Eigenschaften behalten. Die Hitze, bei welcher operirt wurde, war einmal Silber-, das andere Mal Kupfer-Schmelzhitze. Caron vermuthet daher, dass Frémy wahrscheinlich mit feuchtem Wasserstoff operirt und dem Stahl auch den Kohlenstoff entzogen habe.

Diess gesteht Frémy zu (C. r. LII, p. 998) und fügt hinzu, er habe mit Absicht feuchten Wasserstoff bei mässiger Temperatur wirken lassen, da es ihm nur um den Nachweis des Ammoniaks zu thun gewesen und er sehr wohl gewusst habe, dass der Stickstoff nicht allein entzogen werden konnte, ohne dass sich zugleich aus dem Kohlenstoff Cyanammonium bildete, daher der grosse Gewichtsverlust von 1 p.C. Weil Caron in seinen Versuchen den Wasserstoff zu sorgfältig getrocknet habe, darum sei

die Entstahlung nicht vor sich gegangen, denn „ganz trockne Gase verlören bekanntlich ihre chemische Wirkung oft ganz“; weil ferner die Temperatur zu hoch gewesen, habe sich der Wasserstoff nicht mit Stickstoff vereinigen können, denn bei hoher Temperatur zerlege sich das Ammoniak, welches entstehen solle.

Den Einwurf Gruner's rücksichtlich der Aufnahme des Stickstoffs von Seiten des Eisens und Verlust desselben im Wasserstoffstrom bei ein und derselben Temperatur beantwortet Frémy durch eine andere ebenfalls im anscheinenden Widerspruch stehende Thatsache, das rothglühendes Eisen Wassergas zersetzt, und dass Eisenoxyd bei derselben Temperatur durch Wasserstoff desoxydirt wird.

Quantitative Angaben über den Stickstoffgehalt des Stahls zu machen, habe er sich wohl hüten müssen, da die angewandten Methoden noch nicht genau genug sind. Aber selbst wenn die Stickstoffmengen so äusserst gering sind, als man angiebt, so dürfte man sie doch nicht für einflusslos auf die Eigenschaften des Metalls halten. Wie unbedeutend sind nicht die Mengen Schwefel, welche Stabeisen rothbrüchig machen? und wird nicht Gold durch $\frac{1}{10000}$ Wismuth oder Blei brüchig?

Er verharre daher bei der Annahme von der Unerlässlichkeit des Stickstoffs für die Cämentation und schreibe die cämentirende Wirkung der Cyanüre nur deren Stickstoffgehalt zu. Der Kohlegehalt könne es allein nicht sein, denn Jedermann wisse (?), dass durch Zusatz angemessener Menge Kohle zu Stabeisen kein Gusstahl bereitet werden könne, was doch der Fall sein müsste. Zum Beleg für die Nothwendigkeit des Stickstoffs führt Frémy folgende Versuche an:

Ein Stab *reinen* Eisens wurde in zwei gleich schwere Stücke zerschnitten und das eine davon einige Stunden lang in Ammoniakgas erhitzt; dann unterwarf man beide in einem rothglühenden Porcellanrohr der Einwirkung des Leuchtgases und zwar so, dass das reine Eisen vor dem anderen den Gasstrom zuerst bekam. Nach drei Stunden zeigte sich, dass das reine Eisen in ein weiches Gusstück das stickstoffhaltige in Cämentstahl übergegangen war, ohne geschmolzen zu sein.

Zum Beweis, dass in der That der relative Gehalt des Kohlenstoffs und nicht des Stickstoffs den Unterschied zwischen den gekohlten Eisenarten ausmache, führt Caron (C. r. LII, p. 1063) gegen Frémy theils dessen eigne Worte, theils neue Versuche an, welche die ganz alten nur bestätigen. Nach Frémy sei der Stahl eine intermediäre Stufe zwischen Gusseisen und Eisen. Da aber nach den Ansichten Frémy's alle drei Eisenarten stickstoffhaltig seien und über die Menge des Stickstoffgehalts derselben gar nichts bekannt sei, so frage man: was anders als die Differenz im Kohlegehalt, macht das Charakteristische der Eisenarten aus? Bevor man aber selbst einer geringen Menge Stickstoff eine so bedeutende Rolle zutheilt, müsste man doch wenigstens wissen, ob nicht Cämentation ohne Stickstoff möglich sei. Und diess sei so, behauptet Caron, was folgender Versuch lehre: es wurde reines Eisen, welches zuvor nach Frèmy durch Erhitzen im Wasserstoffstrom seines Stickstoffs beraubt war, in reinstem Grubengas bei richtig gewählter Temperatur in begränzter Zeitdauer erhitzt, und man erhielt cämentirte Stäbe, die ausgeschmiedet, gereckt und abgelöscht wurden; sie waren hart wie Glas und nicht feilbar, kurz Stäbe von Cämentstahl. Dasselbe Resultat liefert Leuchtgas und wie von Alters her bekannt Terpentinölgas und Diamantpulver.

Was aber den von Frémy angenommenen Stickstoffgehalt jedes käuflichen Eisens anlangt, so müsse man doch auch daran noch zweifeln. Denn wenn er vorhanden sei, warum gelinge es nicht, solches Eisen durch reinen Kohlenstoff zu cämentiren, wie Frémy behauptet?

Die Entgegnung Frèmy's auf diese Einwürfe (C. r. LII, p. 1163) besteht wesentlich im Behaupten derselben Ansichten, wie er sie bisher dargelegt. Er leugnet durchaus die Möglichkeit, durch reines Kohlenwasserstoff und reines Eisen Stahl zu bereiten. Wo man diess vermeint ausgeführt zu haben, sei Täuschung untergelaufen. Man habe in diesen Fällen auf die geringen fremden Beimengungen des Stabeisens, wie Silicium, Phosphor u. dergl., keine Rücksichten genommen und diese gehören ihrerseits ebenso zu den Stahl erzeugenden Stoffen, wie Stickstoff und Koh-

lenstoff. Man müsse daher von der Familie des Stahls reden, in welcher Kohlenstoff durch Silicium oder Bor, Stickstoff durch Phosphor, Arsen u. s. w. ersetzbar seien. In dem gewöhnlichen Stahl sei der Stickstoff ein wesentlicher Bestandtheil, und zwar nicht an Titan und Silicium gebunden, sondern an Kohlenstoff in Gestalt der schwarzen, in Kali partiell löslichen Materie, die bei Behandlung des Stahls mit Kupferchlorid hinterbleibt.

Obwohl der Stahl kein Eisencarburet κατ' ἐξοχήν sei, so könne doch in gewissen Umständen kohlende Einwirkung Stahl erzeugen und diese Einwirkung sei gewissermaassen eine complementäre. Das Stabeisen nämlich enthalte 99,5 p.C. Eisen, der Stahl 99,2 p.C. Die 0,5 fremden Bestandtheile, welche das Stabeisen enthält, seien schon stahlerzeugender Natur, und um wirklichen Stahl zu erhalten, müsse man ihnen die noch fehlenden 0,3 hinzufügen. Diess geschehe z. B. in dem Cämentationsprocess. Aber wenn man auf ein phosphorhaltiges oder stickstoffhaltiges Eisen ausschliesslich kohlend einwirke, so erhalte man zwar vorübergehend Stahl, nachher jedoch leicht Gusseisen. Daher kommt es, dass man stickstoff- und phosphorhaltiges Stabeisen des Handels mit Hülfe des blossen Kohlenstoffs keiner regelmässigen Stahlbereitung unterziehen könne. Nur wenn man dem Eisen hinreichend Stickstoff vorher zuführe, vermeide man die Ueberkohlung und habe die regelmässige Stahlbildung durch ein kohlendes Mittel in der Hand.

Die Wichtigkeit des Stickstoffs leuchte durch seinen früheren Versuch ein, in welchem Stabeisen des Handels einzig und allein durch Einwirkung von Ammoniakgas in Stahl umgewandelt wurde.

Von den fremden Beimengungen, die zugleich mit stahlerzeugend wirken, dürfen Phosphor, Silicium und Arsen nur in sehr geringer Menge anwesend sein, dagegen Titan und Wolfram sind vortheilhaft als Aufspeicherer des Stickstoffs.

Den Einwand Caron's (C. r. LII, p. 1246), dass er in einem neuen Versuche aus einem vorzüglichen Stabeisen des Handels, verschiedene Gegenstände habe schmie-

den lassen, die vorher in einem Strom feuchten Wasserstoffs dann in solchem trocknen Grubengases geglüht, in ausgezeichneten Cämentstahl übergingen, beantwortet natürlich Frémy (ib. p. 1248) dahin, dass das fragliche Eisen trotz des Glühens in Wasserstoff nicht frei von Stickstoff geworden. Er verwerfe durchaus die alte Cämentationstheorie hauptsächlich desshalb, weil sie den höchst geringen anderen fremden Beimengungen des Stabeisens nicht Rechnung trage, und gerade diese, wie z. B. Silicium und Phosphor, seien eben so wichtig wie Kohlenstoff und Stickstoff.

In Bezug auf den Einfluss dieser fremden Beimengungen hat nun schliesslich Caron einige Versuche mit Silicium angestellt (C. r. LII, p. 1190), die zugleich Aufklärung über hin und her bestrittene Beobachtungen zu geben scheinen.

Es wurden Legirungen des Eisens mit Silicium dargestellt und es stellte sich heraus, das das Silicium dem Eisen nicht so schädliche Eigenschaften mittheilt, als Phosphor und Schwefel, ihm sogar einige besondere verleiht. Bekanntlich lässt sich reines Eisen mittelst Kohlenoxyds nicht cämentiren — was dagegen andere Experimentatoren behaupten —. Wenn man dagegen Kiesel-Eisen von sehr brüchiger Natur bei Eisenschmelzhitze in einem Porzellanrohr in Kohlenoxyd glüht, so wird letzteres zerlegt, das Silicium oxydirt und das Eisen geht in Gusseisen über. Ebenso geschieht es mit kieselhaltigem Stabeisen. Wahrscheinlich würde dasselbe bei Eisen stattfinden, welches oxydable Metalle, wie Magnesium, Calcium, Aluminium, enthält. Daher verschwindet auch beim Prozess des Feinmachens und des Stahlpuddelns das Silicium zuerst.

Der wesentliche Unterschied zwischen den Verbindungen des Eisens mit Schwefel, Phosphor oder Silicium und denen des Eisens mit Kohlenstoff ist dieser, dass jene in allen Verhältnissen dargestellt werden können und sich weder durch Ablöschen noch durch Aufheizen ändern, dass sie durchweg für die Technik schlechte Produkte liefern und besondere Eigenschaften manchmal besitzen, die nichts mit denen des Stahls gemein haben. Gusseisen und Stahl

dagegen scheinen nur eine in hoher Temperatur bewirkte Auflösung von Kohlenstoff im Eisen zu sein, aus welcher sich bei langsamem Erkalten (wie beim grauen Roheisen und aufgeheizten Stahl) der Kohlenstoff wieder ausscheidet, während er bei schnellem Erkalten vereinigt bleibt (wie bei weissem Roheisen und abgelöschtem Stahl). Kein anderer Körper als Kohlenstoff ertheilt dem Eisen solche Eigenschaften.

Wägt man die bisher angeführten Gründe und Gegengründe der beiden streitenden Ansichten ab, so fühlt man, dass in beiden die Lücken zur stringenten Beweisführung theils in dem Mangel genauer quantitativer Analysen sowohl des Rohstoffs als des daraus gewonnenen cämentirten Produkts, theils in der Anwendung von chemisch unbekanntem Material bei den Synthesen zu suchen seien. Speciell ist es der scharfe Nachweis des Stickstoffgehalts und der anderen Beimengungen, wie Silicium, Schwefel etc., auf welche die Analytiker ihr Hauptaugenmerk werden zu richten haben.

Schon haben Caron, Mène, Bouis und Boussingault lebhafte Anstrengungen zur genauen Bestimmung jener geringen Bestandtheile der Eisenarten gemacht, sie selbst fühlen sich jedoch noch nicht ganz befriedigt. Wir wollen die Methoden und die damit gewonnenen Resultate nachstehend mittheilen.

In Bezug auf die Ermittelung des Siliciums hat Caron eine schon früher von H. St. Cl.-Deville auf die Analyse des Gusseisens angewandte Methode ein wenig modificirt und mittelst derselben sehr leicht das Silicium als Kieselsäure bestimmt. (C. r. LI. p. 938). Es wird über das in einem Platinschiffchen befindliche Eisen ein Strom Luft geleitet, welcher zuerst durch eine gesättigte Lösung von Salzsäure geht und dann sogleich in das rothglühende Porzellanrohr eintritt. Die Einwirkung ist so, dass sich Kohlensäure und Eisenchlorid entwickeln und die Kieselsäure nebst den andern Metalloxyden und Chloriden, die nicht flüchtig sind, im Schiff hinterbleibt, wo die Trennung dann leicht zu bewerkstelligen ist.

Die Bemühungen Mène's (C. r. LII. p. 1192) einer genauen Analyse der Eisenarten lassen sich noch nicht gehörig würdigen, weil sein Verfahren nicht ganz klar zu durchschauen ist. Die Resultate sind eben nicht sehr plausibel. Er hat als beste Methode die Regnault's (Verbrennung mit Kupferoxyd) angewandt und erwähnt nur, dass er den Stickstoff im Volum durch Erhitzen des Stickoxyds (*gaz nitreux*) mit Kalium bestimmt habe. Als Rohr für die Oxydation des sehr fein gepulverten Eisens wandte er, um die gehörige Hitze anbringen zu können, ein Porzellanrohr an.

Ein „verbranntes" Eisen von den Creuzot-Hütten mit breitblättrigem Bruch, 7,0321 spec. Gew. und sehr brüchig, löste sich leicht in Schwefelsäure ohne Absatz von Kohle und ohne üblen Geruch, die Lösung entwickelte, mit Kali gekocht, Ammoniak. Die Analyse steht unter a.

Ein sehr graphitreiches Gusseisen von 6,2631 spec. Gew. löste sich in Salz- und Schwefelsäure unter den bekannten Erscheinungen auf. Der unlösliche Rückstand entwickelte mit Kali Ammoniak. Seine Analyse steht unter b.

	a.	b.
Silicium	0,7352	1,6555
Kohlenstoff	0,0105	4,7832
Schwefel	0,0017	0,0082
Phosphor	0,0923	0,9737
Stickstoff	1,6103	0,3773
Eisen und Verlust	97,5500	92,2021

Die Eisenstücken, welche beim Rothglühen in Wasserstoff Ammoniak gegeben hatten, ertheilten bei nachmaliger Auflösung in einer Säure der Lösung doch noch einen Ammoniakgehalt. (S. unten Boussingault's Beobachtungen.)

Der Stickstoffgehalt des Gusseisens fiel sehr abweichend aus, je nach dem derselbe durch Zersetzung des $\ddot{N}$ mit Kalium (0,3773) oder durch Behandlung mit Schwefelsäure (0,6822) oder Salzsäure (0,7855) oder Jod (0,5537) bestimmt wurde.

Diese Methode der Analyse scheint keine zuverlässigen Resultate zu geben.

J. Bouis hat Frémy's Verfahren des Glühens in Wasserstoff rücksichtlich der Bestimmung des Stickstoffs

angewendet (C. r. LII, p. 1195) und bereitete seinen Wasserstoff durch Glühen von Kohlenoxyd mit Natronkalk, trocknete ihn durch mehrere Chlorcalciumröhren und führte ihn durch ein Verzweigungsrohr gleichzeitig in zwei glühende Porzellanröhren, von denen die eine das zu untersuchende Eisen, die andere nichts enthielt. Der austretende Wasserstoff passirte Kugelröhren mit titrirter Schwefelsäure und verrieth anfangs stets den Geruch verbrannter organischer Materie aber nicht des Horns.

Alle so behandelten Stahlarten gaben Ammoniak, in welchem Maass, zeigt nachstehende Tabelle, aber nie entzieht der Wasserstoff den Stickstoff vollständig, wenn nicht das Eisen sehr fein vertheilt ist. Sehr kleine Mengen Stickstoff enthielten die in Säuren unlöslichen Rückstände und etwas Ammoniak auch die sauren Lösungen.

8,522	Grm.	Stahlspirale von Krupp gaben in 3 Stunden 0,00085 N. Angewendet ist unreiner und schlecht getrockneter Wasserstoff.
21,340	„	dito, vorher in Aether gewaschen, gaben in 5 Stunden 0,00011 N.
197,510	„	7 Gusstahlklingen gaben in 11½ St. 0,00059 N.
180,130	„	dito gab in 7 Stunden 0,00037 N.
148,200	„	5 Klingen gaben in 5½ Stunden 0,00031 N.
25,00	„	Gusstahl von Jackson gaben in 11½ Stund. 0,00058 N. In sehr feinen Spähnen.
17,85	„	Wootzstahl gaben in 11½ St. 0,0012 N. Ebenso.
194,21	„	5 Klingen von Stabeisen gaben in 3½ Stund. 0,0018 N. Oberfläche von 200 Quadrat-Centim.
67,915	„	Carden-Draht aus Lod's Fabrik gaben in 16 Stunden 0,0014 N. Länge 350 Meter.
150,0	„	weisses Gusseisen gaben in 4 Stund. 0,0015 N. Kleine Bruchstücke.
140,07	„	graues Gusseisen gaben in 12 Stund. 0,0000 N.

Den Stickstoffgehalt hat Boussingault theils in der Gestalt von Ammoniak, theils im freien Zustande bestimmt (C. r. LII, p. 1008 u. p. 1249). Das erste Verfahren bestand in der Behandlung des rothglühenden Eisens nach der Weise von Lavoisier mit Wasserdampf. In dem wieder verdichteten Wasser wurde das Ammoniak auf die

Art bestimmt, wie es in den Regenwässern zu geschehen pflegt. Blinde Versuche in demselben Apparat bewiesen zunächst, dass in dem verdichteten Wasser keine Spur Ammoniak zu erkennen war, bei Anwendung von 42 Grm. und 13,66 Grm. Gusstahl fand man resp. 0,00023 NH_3 und 0,00081. Während der ganzen Versuchsdauer enthielt der entweichende Wasserstoff Schwefelwasserstoff, aber kein Ammoniak.

Nach Despretz bereitetes Stickstoffeisen, auf dieselbe Art zersetzt, gab bedeutende Mengen Ammoniak. Aber das Verfahren ist für genaue Bestimmungen unzulänglich.

Andere Versuche, in denen das Eisen in Säuren unter Abschluss der Luft gelöst wurde, lieferten das bis jetzt unerklärliche Resultat, dass, selbst wenn durch Wasserstoff reducirtes Eisenoxyd oder Eisenchlorür zum Versuch diente, dennoch ein Ammoniakgehalt in der Flüssigkeit nachweisbar war, während unter denselben Umständen Zink nicht die geringste Spur Ammoniak erzeugt.

Das beste Verfahren zur Ermittelung des Stickstoffs scheint die Eliminirung desselben in freiem Zustande, aber nicht durch die schon früher mehrfach empfohlene Methode der Oxydation, welche bekanntlich sehr schwierig und langsam vor sich geht, sondern durch Zersetzung des Eisens mittelst Schwefelquecksilber. Der Verf. glühte zu dem Zweck in einem Verbrennungsrohr Eisen mit dem etwa 30fachen Gewicht Zinnobers, nachdem vorher durch trockne Kohlensäure alle Luft aus dem Rohr vertrieben war und fing über Quecksilber das Gas auf, indem er durch Kalilauge die Kohlensäure absorbiren liess. Nach vollendeter Zersetzung wurde durch einen neuen Kohlensäurestrom der Rückhalt an Stickstoff ausgetrieben. Wählt man das Verbrennungsrohr lang genug, so verdichtet sich der nicht in chemische Wechselwirkung mit dem Eisen getretene Zinnober hinter der Stelle, und man kann ihn wieder durch Hitze zurücktreiben und von Neuem zur Wirkung gelangen lassen. Das Eisen geht bei dieser Operation in Magnetkies über.

Die Resultate, welche der Verf. erhielt, natürlich ohne Controle darüber ausführen zu können, waren folgende:

Das nach Despretz's Verfahren dargestellte Stickstoffeisen gab 2,66 p.C. N, die dabei verwandte Menge Zinnober enthielt 0,2 C.C. Stickstoff, d. h. $\frac{1}{300}$ von der beim Versuch erhaltenen Menge Stickstoffgas.

Ein Gusstahl lieferte 0,00057 p.C., ein weicher Eisendraht 0,00124 p.C., eine andere Probe weichen Eisens 0,00068 p.C. Stickstoff.

Schliesslich wollen wir nicht unterlassen, der Versuche Carré's (C. r. LII, p. 799) und J. Bouis' (C. r. LII, p. 1195) zu gedenken, welche die Annahme Caron's (s. oben) bestätigen, dass die Vernichtung des sehnigen Gefüges des Stabeisens während des Cämentirens hauptsächlich auf Rechnung des zu langen Erhitzens zu setzen sei. Carré's Versuche sind ausserdem beachtenswerth, weil sie für gewisse Umstände die Möglichkeit einer Wiederaufhebung des krystallinischen Gefüges von Cämentstahlstäben darthun.

Die Umänderungen, welche das Stabeisen während des Cämentirens in Bezug auf sein Gefüge erleidet, theilt der Verf. in drei Stufen.

Die erste manifestirt sich durch blättrigen Bruch mit ziemlich lebhaftem Glanz auf den breiten Schuppen, ungefähr wie altes Eisen, welches lange Zeit häufigen Erschütterungen ausgesetzt war.

Die zweite zeigte einen Bruch und Glanz, der dem des weissen Gusseisens sehr ähnlich ist.

Die dritte ist glanzlos und hat das Gefüge des oolithischen Kalksteins, durch Anschlagen oder Bröckeln kann man ganze Stücken von 2—3 Mm. Durchmesser davon lostrennen.

Keine Härtung, auch wenn sie mehrfach wiederholt wird, ist ein Heilmittel für dieses blättrige Gefüge, die Hämmerbarkeit des Stücks ist fast ganz verloren gegangen, — eine bekannte Thatsache. Aber wenn die Hitze

während des Cämentirens nicht so lange wie gewöhnlich angedauert hat, ist eine Heilung möglich.

Der Verf. hatte durch eine 4—5stündige hohe und durch 20—30stündige niedrigere Temperatur Cämentstücke erhalten von dem Gefüge seiner zweiten Stufe. In dem Falle, wo die Umänderung der sehnigen Structur nicht zu tief vor sich gegangen ist, lässt sich dieselbe durch einen höchst einfachen Process wieder herstellen: man erhitzt den Stab, so wie er kalt aus dem Cämentofen kommt, vor der Härtung so schnell als möglich bis nahezu auf die höchste Temperatur, welcher er während des Cämentirens ausgesetzt war, und lässt ihn freiwillig in der Luft erkalten.

Von 60 Proben missglückte keine einzige. Das Verfahren im Einzelnen war folgendes. Sobald der Stab aus dem Cämentkasten kam, wurde er in 3 Stücke zerbrochen, ohne dass er Biegsamkeit zeigte, der Bruch war scharf, trocken und senkrecht zur Längsaxe. Das eine Drittel der Bruchstücke wurde wie gewöhnlich gehärtet und zeigte die bekannten Eigenschaften des Stahls. Das zweite Drittel heizte man auf und zerbrach es nachher, ohne es zu härten; es zeigte die Eigenschaften eines zwischen Eisen und Stahl inne stehenden Körpers, es bog sich, ehe es brach, bedeutend, und das Gefüge im Innern war das des Stabeisens. Das dritte Drittel, gehärtet und dann aufgeheizt, verhielt sich wie ein hämmerbares zähes Eisen unter der Stahlschicht.

Die Fabrikanten, welche ihre Cämentstücke nochmals unter den Hammer oder das Walzwerk gehen zu lassen pflegen, um sie weicher und zäher zu machen, haben dieses Resultat nur erreicht durch das Aufheizen, welches jener Operation nur vorangehen muss, und wenn sie oft keinen Erfolg durch ihre Hämmerung oder Walzung erzielten, so lag es nur daran, dass sie die Stücke nicht stark genug zuvor erhitzt hatten. Das Aufheizen allein ohne alles Zusammendrücken thut dieselben Dienste.

Die Beobachtungen Bouis' (a. a. O.) über die Umänderung der Structur des Stabeisens und Stahls sind nicht minder bemerkenswerth als die Carré's. Es wurde

ein sehr sehniges Stabeisen, welches grösseren Kohlenstoffgehalt besass, als Krupp'scher Stahl, im Wasserstoffstrom geglüht, in der Meinung, dass dasselbe sich vielleicht in Stahl umändern könnte, da der Kohlegehalt in beiden sich grösstentheils in demselben Verbindungszustande befinde. In der That wurde schon nach einigen Stunden das Stabeisen krystallinisch, brüchig und sah wie Stahl aus. Aber es war doch Stabeisen geblieben, denn es wurde nicht dauernd magnetisch, und bei der Bearbeitung in der Schweisshitze bekam es seine sehnige Structur wieder. Eben so wurden Eisenbarren und Kupferspiralen durch Glühen im Wasserstoff brüchig und das Silber wurde zerreiblich; der Verf. glaubt daher, dass das Brüchigwerden durch Glühen im Ammoniakgas auf einer Zersetzung des letzteren in Wasserstoff und Stickstoff beruhe. Inzwischen überzeugte er sich, dass Hitze allein auf Eisen dieselbe Wirkung, jedoch langsamer, ausübt, und dass der Stahl selbst nach sehr langem Glühen in Wasserstoff seine Hämmerbarkeit nach der Härtung noch beibehält. Es findet daher zwischen Stabeisen und Stahl ein capitaler Unterschied statt, der noch zu suchen ist.

Die Anwendung feuchten Wasserstoffs auf die gekohlten Eisenarten hält der Verf. in manchen Fällen für sehr nützlich, weil sie dadurch Schwefel, Phosphor u. dergl. verlieren.

XIV.

Ueber stickstoffhaltige Verbindungen. Ueber Knallsäure und ihre Derivate.

Von

J. A. Gentele.

Erst nachdem ich meine Ansichten über die Constitution der Knallsäure in diesem Journal, Bd. LXXIV, p. 193, veröffentlicht hatte, kamen mir die neuen Arbeiten

von Liebig, Schischkoff und Kekulé zu Gesicht. Diese Arbeiten haben nach den Anführungen in Liebig's Jahresbericht 1857, 274, die räthselhaften Eigenschaften der Knallsäure und der neuen daraus erzielten Zersetzungsproducte mehr in Beziehung gebracht mit denen anderer ähnlicher Constitution. Meines Erachtens bleiben jedoch diese Verbindungen von noch ebenso räthselhafter Natur wie sie es vorher gewesen sind, wenn auch neue Verbindungen erhalten worden sind, welche doch zu anderen Ansichten führen können, als zu welchen diese Chemiker gekommen sind.

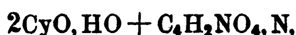
Auch bei diesen Untersuchungen und den darauf begründeten Betrachtungen wurde von der offenbar irrigen Ansicht ausgegangen, dass von den zwei Atomen des in der älteren Formel vom Knallsilber angenommenen N die *Hälfte* in einem anderen Zustande darin enthalten sei. Dass diess sich nicht so verhalte, habe ich an angeführter Stelle gezeigt. Nun fand aber auch Kekulé, dass von dem im Knallsilber enthaltenen N sich nur 6,2 p.C. gegen den ganzen Gehalt von 9,3 p.C. mit Natronkalk in Ammoniak überführen lassen, so dass sich also der in HAd überführbare N sich zu dem dabei als N entweichenden verhält wie 6,2 : 3,1 : 3 : 2, gerade wie es erfordert wird, wenn, wie ich gethan habe, der Stickstoff darin als N_2Cy_3 angenommen wird, von welchem Gliede der Knallsäure blos Cy_3 die Zersetzung in HAd erleidet.

Ohne die Richtigkeit meiner Ansicht über die Constitution der Knallsäure mit anderen als den angeführten Gründen behaupten zu können, hatte ich sie aufgestellt, um zu zeigen, dass die vorliegenden theoretischen Formeln für sie bestimmt unrichtig seien, namentlich in dem, was die zweierlei Zustände des Stickstoffs darin anbelangt, und um zu neuen Versuchen Anlass zu geben. Dass auch die neuern Ansichten nicht befriedigend sind, werde ich in folgendem zeigen, damit dieselben nicht ebenfalls als vollgültig registrirt bleiben, wie es mit den älteren so lange der Fall gewesen ist.

Kekulé geht von der Ansicht aus, die Knallsäure sei eine Nitroverbindung von der Formel $C_2(NO_4)H_2Cy$,

abzuleiten von dem Methylwasserstoff C_2H_3,H oder von C_2HHHH, in welchem im Knallquecksilber 2 H durch 2Hg, 1H durch Cy, 1H durch NO_4 ersetzt sei. Diese Ansicht soll nun zwar die detonirende Eigenschaft der Verbindung erklären auch die verschiedenen Zustände des N, aber ihr stehen entgegen, dass C_2H_3,H bis jetzt keine Säure noch weniger eine zweibasische ist, denn bekanntlich haben Verbindungen vor und nach ihrer Nitrisirung immer das gleiche Saturationsvermögen, ob dieselben Säuren oder auch Basen sind.

Schischkoff dagegen giebt der Knallsäure die Formel:



$$2CyO,HO + C_4H_2NO_4,N,$$

wonach dieselbe cyansaures Acetonitril ist, worin 1 Atom H des Acetonitril durch NO_4 ersetzt sei. Auch diese Formel erklärt die detonirenden Eigenschaften ihrer Verbindungen, zwei verschiedene Zustände des N, aber die Säure würde auf 8C nur 2 Atome Basis neutralisiren können. In beiden Formeln aber findet sich der Stickstoff in den zweierlei verschiedenen Zuständen in dem Verhältnisse wie 1 : 1.

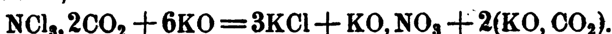
Als Hauptstütze für die Ansicht, die Knallsäure sei eine Nitroverbindung, gehen Kekulé und Schischkoff von der Zersetzung der Knallsäure durch Cl und Br aus. Indem beide durch Einwirkung von Chlor auf Knallquecksilber Chlorpikrin oder Brompikrin erhielten, ohne alle Entwickelung von CO_2, so gilt diess denselben als *ausgemacht*, dass das Knallquecksilber eine *Nitroverbindung* sei, weil das Chlorpikrin eine solche ist. Man würde allerdings dieser Ansicht beipflichten müssen, *wenn das Chlorpikrin eine Nitroverbindung wäre.* Allein dass dieses nicht so ist, geht daraus hervor, dass diese Verbindung beim Erhitzen nicht verpufft, also gerade nicht die Eigenschaft einer Nitroverbindung zeigt, obwohl das Chlor diese Verpuffung nicht hindern würde, da aller Chlorkohlenstoff beim Glühen in Chlor und Kohle zerfällt, die also recht wohl verbrennen könnte. Das *Chlorpikrin* ist also wenigstens nicht $C_2Cl_3NO_4$, sondern viel wahrscheinlicher $NCl_3,2CO_2$, welche Verbindung nicht verpuffen kann, und etwa mit $NH_3 2CO_2$

zu vergleichen wäre. Dass das Chlorpikrin sich mit HO zu zersetzen keine Neigung hat, ergiebt sich bei der Betrachtung der Gleichung:



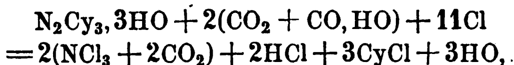
$$NCl_3, 2CO_2 + 3HO = NH_3, ClO_3, 2CO_2,$$

welche offenbar nicht entstehen können, wenn man das Verhalten des Chlors gegen Ammoniak in Anschlag bringt. Dass weingeistiges Kali aber die Verbindung zersetzt, ist erklärlich, denn



$$NCl_3, 2CO_2 + 6KO = 3KCl + KO, NO_3 + 2(KO, CO_2).$$

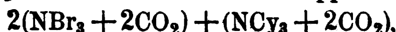
Wenn man die Ansicht, dass die Knallsäure eine Nitroverbindung sei, aufgiebt, und man meine Formel für dieselbe zu Grunde legt, so lässt sich die Bildung des sogenannten Chlorpikrins nicht minder einfach erklären.



$$N_2Cy_3, 3HO + 2(CO_2 + CO, HO) + 11Cl$$
$$= 2(NCl_3 + 2CO_2) + 2HCl + 3CyCl + 3HO,$$

wornach das Product dasselbe ist, was Kekulé angiebt. Auch hier kann durch Einwirkung von Chlor und HO auf CyCl Chlorkohlenstoff entstanden sein, welcher das Chlorpikrin verunreinigte. Jedenfalls aber giebt diese Gleichung die Gründe an, warum die Knallsäure zersetzt wird, und warum auch $CO_2 + CO$ zu CO_2 übergeht, die in dem Chlorpikrin bleibt.

Wenn Kekulé weiter angiebt, er habe in dem Knallquecksilber nach seiner Formel $C_2(NO_4)Cy, Hg_2$ eine Verbindung hergestellt, in der 2Hg durch 2Br ersetzt sei, also: $C_2(NO_4)Cy, Br_2)$, welches ihm als Beweis gilt, dass eine einfache Substitution stattgefunden habe, und in welchem Producte noch Cy durch Br zu ersetzen sei, um Brompikrin C_2NO_4, Br_2 herzustellen, so beweist diess nicht im Geringsten, dass dieses Brompikrin ein blosses Substitutionsproduct der Knallsäure sei. Vielmehr lässt sich $C_2(NO_4)Cy, Br_2$ ansehen als eine Doppelverbindung von



$$2(NBr_3 + 2CO_2) + (NCy_3 + 2CO_2),$$

welche Verbindung richtig genug mit 6Br in $3(NBr_3 2CO_2) + 3CyBr$ in Brompikrin und Bromcyan übergehen muss.

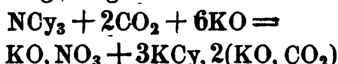
Wenn aus $N_2Cy_3 3HO + 2(CO_2 + CO, HO) + 5Br$



$$= NBr_3, 2CO_2 + NCy_3, 2CO_2, 2HBr + 3HO$$

entstanden ist, so kann durch mehr Br immer mehr der

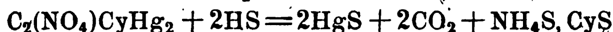
Verbindung $NCy_3, 2CO_2$ in $NBr, 2CO_2 + CyBr$ übergeführt werden, und man kann demnach verschiedene Verbindungen zwischen Brompikrin und Cyanpikrin, und so auch wohl entsprechende Chlorverbindungen herstellen. Dass übrigens in dieser Cyandibrompikrin genannten Verbindung sich das Cyan werde nachweisen lassen, ist um so weniger zu bezweifeln, da das Cyanpikrin darin sich ähnlich dem Chlorpikrin mit weingeistigem Kali nach der Gleichung:



$$NCy_3 + 2CO_2 + 6KO = KO, NO_3 + 3KCy, 2(KO, CO_2)$$

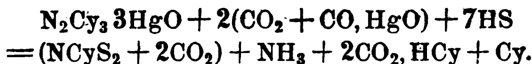
zersetzen muss.

Kekulé's Resultate über die Zersetzung des knallsauren Quecksilberoxyds durch Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffbaryum geben über die Constitution der Knallsäure mehr Aufschluss als vermuthet worden ist. Hier wird angenommen, in dem Atomencomplex und der Nitroverbindung $C_2(NO_4)Cy, Hg_2$ werde das Cyan vollständig zur Bildung von Schwefelcyan-Schwefelammonium verwendet. NO_4 gebe durch Reduction Ammoniak, und der Sauerstoff von NO_4 werde zur Bildung von CO_2 verwendet. Hiergegen ist einzuwenden, dass kein Fall bekannt ist, wo NO_4 in einer Verbindung, wenn es durch HS in HAd, oder Ad übergeht, mit dem Kohlenstoff derselben Verbindung CO_2 bildet. Es bildet sich vielmehr stets HO und der Schwefel wird abgeschieden; auch fand Kekulé, dass hierbei nicht so viel CO_2 entwickelt wird, als der Gleichung



$$C_2(NO_4)CyHg_2 + 2HS = 2HgS + 2CO_2 + NH_4S, CyS$$

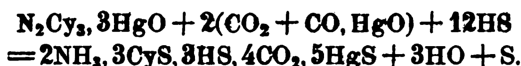
entspricht. Nun kann man billig fragen, wohin ein Theil des C und O gekommen ist? Da sich der Vorgang nicht nach der vorliegenden Gleichung erklären lässt, so beweist dieses, wie auch Gay-Lussac und Liebig fanden, dass die Zersetzung eine verwickeltere ist. Legt man meine Formel für die Knallsäure zu Grunde, so könnten bei der Zersetzung des Quecksilbersalzes folgende Zersetzungen eintreffen.



$$N_2Cy_3 3HgO + 2(CO_2 + CO, HgO) + 7HS = (NCyS_2 + 2CO_2) + NH_3 + 2CO_2, HCy + Cy.$$

Es wird unter Freiwerden von CyH und Cy ein Product gebildet, das der Verbindung $C_2(NO_4)Cy, Br_2$ entspricht,

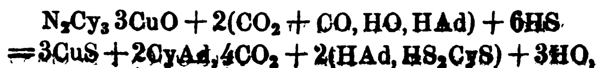
nämlich Schwefelcyanpikrin. Nun entwickelt aber das Glied $NH_3, 2CO_2 HCy$ offenbar Kohlensäure. In diesem Zeitpunkte möchte es sein, wo die Flüssigkeit nach Liebig weisse Nebel giebt, und einen durchdringenden Geruch besitzt von Schwefelcyanpikrin ($NCyS_2 + 2CO_2$). Bei weiterer Einwirkung von HS möchte die vollständige Zersetzung nach folgender Gleichung erfolgt sein.



$$N_2Cy_3, 3HgO + 2(CO_2 + CO, HgO) + 12HS$$
$$= 2NH_3, 3CyS, 3HS, 4CO_2, 5HgS + 3HO + S.$$

wornach etwas Schwefel gefällt werden müsste, und freie CyS, HS zugegen sein muss. Aber statt der Fällung von S ist die Bildung von Ueberschwefelblausäure bei weitem wahrscheinlicher, wornach die Flüssigkeit $2NH_3, HSCyS$ und CyS, HS_2 enthält. Daher kommt es, dass Gay-Lussac und Liebig das entstandene Product von der Schwefelcyanwasserstoffsäure verschieden hielten. Es färbte wohl Eisenoxydsalze roth, aber fällte Silbersalze gelb (Reaction der Ueberschwefelblausäure). Nach dem Aussetzen an die Luft fiel ein gelbes Pulver nieder, S (?) und es blieb dann schwefelblausaures Ammoniak. Bei dieser Zersetzungsweise findet man nun ferner, dass von den 10 At. C im Knallquecksilber nach meiner Formel 4 At. CO_2 entwickelt werden können, also $\frac{4}{10}$ statt $\frac{5}{10}$, wie die Kekulé'sche Gleichung mit der alten Formel erforderte. Und Liebig fand, dass das Knallsilber dabei eine Säure gebe, die etwas über 2 At. Schwefel auf 1 At. Knallsilber nach seiner Formel enthalte. Hier kommen auf 10 At. C ein Knallsilber $2CyS, HS + CyS + HS_2$, also auf 4C im Knallsilber nach Liebig's Formel 2,8 At. S, so lange noch $CySHS_2$ vorhanden ist, und 2,4 At. S, wenn CyS, HS_2 etwa in CyS, HS übergegangen ist. Diese Zersetzungsgleichungen in welchen kein C und O verschwindet, haben also mehr Wahrscheinlichkeit für sich.

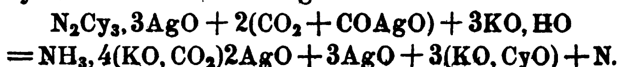
Wenn die Thatsache richtig ist, dass knallsaures Kupferoxydammoniak mit HS Harnstoff giebt, so hätte man die Gleichung



$$N_2Cy_3 3CuO + 2(CO_2 + CO, HO, HAd) + 6HS$$
$$= 3CuS + 2CyAd, 4CO_2 + 2(HAd, HS_2CyS) + 3HO,$$

aber CyAd zersetzt sich mit HO in Harnstoff, wenn es aus Verbindungen ausgeschieden wird.

Bei der Zersetzung des Knallsilber mit schmelzendem Kali, welche ohne alle Explosion und nicht wie bei einer Nitroverbindung vor sich geht, hat man für die Bildung der Cyansäure die Gleichung:



$$N_2Cy_3, 3AgO + 2(CO_2 + COAgO) + 3KO, HO$$
$$= NH_3, 4(KO, CO_2)2AgO + 3AgO + 3(KO, CyO) + N.$$

In allen oder den meisten Fällen, wo die knallsauren Salze explodiren, scheint die Oxalsäure darin die Veranlassung zu sein. Bei den Verpuffungen oxydirt sich CO zu CO_2 auf Kosten des in den Oxyden reichlich vorhandenen O, und deswegen sind auch die Salze der leichter reducirbaren Metalloxyde mehr explodirbar, wie auch die oxalsauren Salze derselben Oxyde leichter zersetzbar sind. Dabei wird sich auch N_2Cy_3 zersetzen, und die auf einmal freiwerdenden CO_2-, N- und Cy-Gase bewirken die Verpuffung. Die Salze der eigentlichen Nitroverbindungen verpuffen alle gleich stark, weil der Vorgang eine Verbrennung des C auf Kosten von NO_3 und nicht auf Kosten des Metalloxydes ist. Bei der Zersetzung der knallsauren Zinkalkalimetalle erfolgt zwar auch keine Oxydation, aber die Oxalsäure wird doch zersetzt, und mithin CO und die Zersetzungsproducte von CN_2, Cy_3 werden frei, zum wenigsten NCy_2 und NCy.

Bei den Zersetzungen des knallsauren Quecksilberoxyds auf nassem Wege scheint es die Zersetzbarkeit von N_2Cy_3 zu sein, die der von C_2O_3 ähnlich ist, welche die Zersetzung veranlasst, und wie man $C_2O_3 = CO_2 + CO$ schreiben kann, so lässt es sich auch mit $N_2Cy_3 = NCy_2 + NCy$ thun; auf dieselbe Art wie $CO_2 + CO$ sich in die beiden Componenten zersetzt, geschieht es auch, nur wie es scheint noch leichter mit $NCy_2 + NCy$. Die Bildung der Fulminursäure ist eine hierher gehörige Zersetzung. Dass die Angabe von Liebig, die Fulminursäure sei eine isomere Modification der Knallsäure, in welche dieselbe gerade auf übergehe ohne alle Nebenproducte, ist von Schischkoff und Kekulé widerlegt worden. Nach beiden letzteren entsteht aus 2 At. Knallsäure im Queck-

silberoxydsalz ihrer Schreibart $2(C_2NO_4, CyHg_2)$, oder aus 2 At. Knallsäure $2(C_4N_2O_4H_2)$ 1 At. CyO, oder das Zersetzungsproduct HAd, $2CO_2$ daraus, um die Fulminursäure $C_6N_3H_3O_6$ zu bilden.

Schischkoff giebt ihr die theoretische Formel $C_4(NO_4)NH_2 + CyO, HO$ und der Knallsäure $C_4(NO_4)NH_2 + 2(CyO, HO)$, woraus die Bildung der Fulminursäure sich sehr einfach erklärt. Dieselbe Ansicht hat auch Kekulé.

Geht man von meiner Formel für das knallsaure Quecksilberoxyd aus, so kommt man zu dem Resultat, dass die Fulminursäure



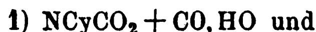
$$NCy + CO_2 + CAd + CO_2 + CO, HO,$$

also eine Verbindung der Oxaminsäure mit der Base NCy sei. Zuerst möchte das knallsaure Quecksilberoxyd zerfallen in



$$NCy_2 + NCy + 2(CO_2 + CO, HgO) + 3HgO,$$

aber NCy_2 wird damit und mit HO zerfallen in



1) $NCyCO_2 + CO, HO$ und



2) $NCy + CO_2 + CAd + CO_2 + CO, HO,$

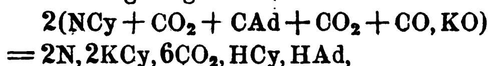
und 1 ist vielleicht das Nebenproduct, das sich mit dem abgeschiedenen Quecksilberoxyd verbindet, wodurch es HAd und CO_2 abgeben kann.

So lange die eigentlichen Zersetzungsproducte bei der Bildung der Fulminursäure aus der Knallsäure nicht genau bekannt sind, kann natürlich jede Gleichung nur Vermuthung ausdrücken. Es dürfte daher mehr Interesse darbieten zu untersuchen, in wie weit meine Formel für die Fulminursäure eben so einfach ihre Zersetzungen erklärt, wie die für die Knallsäure.

Zuvörderst bemerkt Liebig, dass die fulminursauren Salze mit Ausnahme der Ammoniakverbindung mit Natron-Kalk sich nicht analysiren lassen, indem neben HAd auch N entweiche, und Schischkoff giebt an, es werde $\frac{2}{3}$ des N als HAd gewonnen, wenn man seine Verbindungen mit Natronkalk erhitzt. Die Ursache dafür lässt meine Formel $NCy + CO_2 + CAd + CO_2 + CO, MO$ genau einsehen, sowie auch warum die Säure 1 At. Basis neutralisirt. Blos Cy und Ad werden in HAd übergeführt. Nur diese und so

auch im Knallsilber vermögen HO zu zersetzen aber nicht N allein.

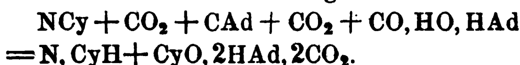
Von der Kaliverbindung giebt er an, dass sie mit Chlorkalium geschmolzen HCy, CO_2, HAd, HO, CO_2 bildet und ein Gasgemenge, worin auf 1 Volum N 2 Vol. CO_2. Im Rückstande bleibt neben KCl auch KCy. Ohne Zweifel ist die Zersetzung folgende:



$$2(NCy + CO_2 + CAd + CO_2 + CO, KO)$$
$$= 2N, 2KCy, 6CO_2, HCy, HAd,$$

wobei also auch die Oxaminsäure selbst, nämlich $2(CO_2 + CAd + CO_2 + CO)$ die Bildung von HCy, HAd veranlasst. Die Entwickelung von N hierbei erklärt sich von selbst. Dass fulminursaures Kali dann auch bei der Verbrennung unter Rücklassung von cyansaurem Kali verglimmen könne, ist eine nothwendige Folge des gebildeten Cyankaliums.

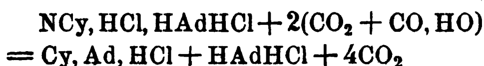
Das fulminursaure Ammoniak giebt nach ihm beim Erhitzen dieselben Producte aber auch Cyansäure, die sich mit dem Ammoniak, das vorher überging, zu Harnstoff umwandelt. Für diese Zersetzung hat man die Gleichung



$$NCy + CO_2 + CAd + CO_2 + CO, HO, HAd$$
$$= N, CyH + CyO, 2HAd, 2CO_2.$$

Die Oxaminsäure giebt wie für sich erhitzt die Cyansäure. Auch hierbei muss N frei werden.

Nach Schischkoff, der in der Fulminursäure keine Oxalsäure vermuthet, zersetzen sich ihre Salze mit concentrirter Schwefelsäure in HAd, CO_2, CO ohne alle Schwärzung. Diess sind die Zersetzungsproducte der Oxaminsäure mit Schwefelsäure. Die Basis NCy bleibt wahrscheinlich mit SO_3 verbunden. Mit starker Salzsäure werden dieselben Producte erzeugt. Bei nicht zu lange dauernder Einwirkung fällt die Lösung Kalk- und Barytsalze. Hier möchte erst entstehen $NCy, HCl + HAd, HCl + 2(CO_2 + CO, HO)$. Aber die Zersetzung nimmt in Gegenwart von NCy mit der Affinität von N zu H, und der von CO zu O den weiteren Verlauf:



$$NCy, HCl, HAdHCl + 2(CO_2 + CO, HO)$$
$$= Cy, Ad, HCl + HAdHCl + 4CO_2$$

und Cy, AdHCl zerfällt mit 4HO in 2HAd, $2CO_2$, so dass

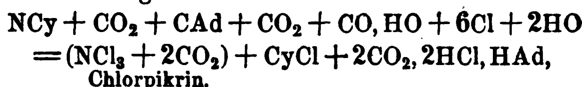
also das Endproduct kohlensaures und salzsaures Ammoniak sein muss.

Bei Anwendung von *salpetriger Säure, die meines Wissens keine wässrige Nitroverbindung zersetzt*, fand er die Bildung einer neuen stickstoffhaltigen Säure unter heftiger Gasentwickelung. Höchst wahrscheinlich geschieht hier die Zersetzung nach der Gleichung:

$$NCy + CO_2 + CAd + CO_2 + CO, HO + 4NO_3 + HO$$
$$= NCyNO_3 + NO_3, HO + 4CO_2 + HAd, HO, NO_3 + NO$$

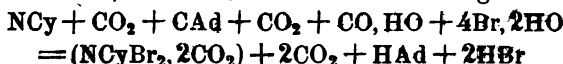
und $NCyNO_3 + NO_3, HO$ möchte die stickstoffhaltige Säure sein, die sich hierbei bildet.

Sowohl Kekulé als Schischkoff fanden, dass sich bei Einwirkung von Chlor Chlorpikrin bilde. Man hat dafür die Gleichung:



$$NCy + CO_2 + CAd + CO_2 + CO, HO + 6Cl + 2HO$$
$$= \underbrace{(NCl_3 + 2CO_2)}_{\text{Chlorpikrin.}} + CyCl + 2CO_2, 2HCl, HAd,$$

und Kekulé giebt dabei bestimmt die Bildung von CO_2 an. Nach ihm erhält man bei Anwendung von Brom auch Cyandibrompikrin, wenn man keinen Ueberschuss von Brom anwendet, was sich nach der Gleichung:



$$NCy + CO_2 + CAd + CO_2 + CO, HO + 4Br, 2HO$$
$$= (NCyBr_2, 2CO_2) + 2CO_2 + HAd + 2HBr$$

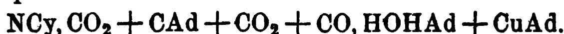
ergiebt, wobei ebenfalls CO_2 entwickelt werden muss. Das Cyandibrompikrin wird ebenfalls mit Brom in



$$NBr_3 + 2CO_2 + CyBr$$

zerfallen.

Was nun noch ausser der leichten Erklärung ihrer Zersetzungen für die Annahme meiner Formel spricht, ist die Zusammensetzung des Cuprammoniumsalzes von Schischkoff $= C_6N_3H_2NH_3CuO_6, NH_3$. Nach meiner Formel ist es nichts anderes als fulminursaures Kupferoxydammoniak mit Kupferamid:



$$NCy, CO_2 + CAd + CO_2 + CO, HOHAd + CuAd.$$

Die anderweitigen Zersetzungen der Fulminursäure, wel- Schischkoff beschrieben hat, geben meiner Meinung nach weit weniger eine Stütze für die von ihnen angenommene Constitution derselben und der Knallsäure ab, als dass sie uns auf eine neue Art von Säuren führen,

welche eine ähnliche Zusammensetzung haben wie ($SO_3 + SO_2, HO$) die unterschweflige Säure, die Säure $NO_2 + SO_2, HO$, wovon uns nur die Salze $NO_2 + SO_2, MO$ bekannt sind, weil die abgeschiedene Säure mit HO in NO, SO_3, HO zerfällt. In diesen Säuren sind oft die Oxyde zweier verschiedener Elemente zu der Säure vereinigt, wovon das eine mit der Säure ohne Abscheidung von HO verbunden ist; diese Säuren können nur in selteneren Fällen abgeschieden werden, ohne dass Zersetzung eintritt.

Schischkoff behandelte die Fulminursäure mit Salpetersäure, und erhielt so ein Product, dem er die rohe Formel:



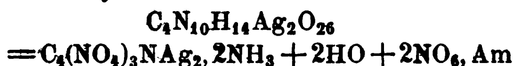
$$C_4N_4O_{12},$$

die theoretische $N, C_4(NO_4)_3$

gab, und welches er Trinitroacetonitril nennt.

So neu und so widersinnig es auch denjenigen Chemikern vorkommen mag, welche ihre Formeln nach der Kerntheorie aufstellen, so gebe ich doch dieser Verbindung die Formel $NO_2 + CO$, 4 Mal genommen $= C_4N_4O_{12}$. Sie entspricht der wasserfreien Oxalsäure. Für ihre Entstehung spricht nichts anderes, als dass sich unter den Umständen, wo sie sich bildet, NO_2 und CO treffen, gerade wie es bei der Bildung der Knallsäure mit N, Cy, oder NO_2, NO und $3HCy$ der Fall ist.

Dass aber $NO_2 + CO$ wasserfreie Säure ist, erhellt aus dem Umstande, dass Schischkoff nach dem Vermischen mit überschüssigem Ammoniak und Zufügen von salpetersaurem Silberoxyd sein Salz



$$C_4N_{10}H_{14}Ag_2O_{26}$$
$$= C_4(NO_4)_3NAg_2, 2NH_3 + 2HO + 2NO_6, \text{Am}$$

seiner Schreibart erhielt.

Die Säure verwandelt sich nämlich, wie die wasserfreie Oxalsäure es thun würde, mit HAd in die Aminsäure:



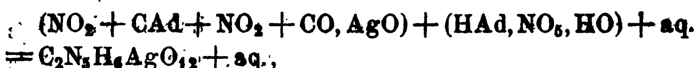
$$NO_2 + CAd + NO_2 + CO, HO,$$

entsprechend der Oxaminsäure:



$$CO_2 + CAd + CO_2 + CO, HO.$$

Bei zugesetztem Silbersalz mit überschüssigem Ammoniak bildet sich das Silbersalz derselben und dieses giebt mit salpetersaurem Ammoniak das Doppelsalz:

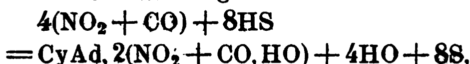


$$(NO_2 + CAd + NO_2 + CO, AgO) + (HAd, NO_5, HO) + aq. = C_2N_3H_4AgO_{12} + aq.,$$

d. h. die Hälfte obiger Formel, und es ist wahrscheinlich, dass oxaminsaures Silberoxyd mit salpetersaurem Ammoniak ein entsprechendes Salz giebt.

Diese Säure $NO_2 + CO$ oder das Trinitroacetonitrinil in wasserfreiem Aether gelöst zersetzt sich nach Schischkoff mit HS in Dinitroammoniumacetonitril, wobei in seinem Trinitroacetonitril 1 At. NO_4 in NH_4 übergegangen und so $C_4(NO_4)_2NH_4,N$ entstanden sein soll, welches nun merkwürdiger Weise eine *Säure ist*, was man noch nicht gefunden hat, dass es auf ähnliche Weise bei gleicher Behandlung irgend einer Nitroverbindung eintreffe, welche bei solchen Reductionen stets zu Basen werden. Dass diese Theorie nicht richtig sein kann, liegt auf der Hand.

Ich gebe für die Entstehung dieses neuen Products aus $NO_2 + CO$ die Gleichung:

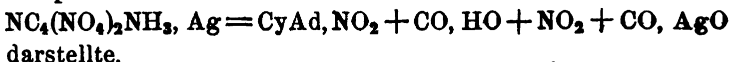


$$4(NO_2 + CO) + 8HS = CyAd, 2(NO_2 + CO, HO) + 4HO + 8S,$$

d. h. es hat sich aus 2(CO und NO_2) durch Reduction CyAd gebildet, und diese Bildung von Cy und Ad aus CO und NO_2 ist nicht weniger wahrscheinlich als die Bildung des Cyans bei der Einwirkung von NO_5 auf Alkohol. Demnach ist das Product des Dinitroammoniumacetonitril eine Säure; sie muss die Salze:

1) $CyAd, NO_2 + CO, HO, NO_2 + CO, MO$,
2) $CyAd, 2(NO_2 + CO, MO)$,
3) $CyAd, NO_2 + CO, HO, NO_2 + CO, HO, HAd$,
4) $CyAd, NO_2 + CO, HO + NO_2 + CO, MO, HAd$ und
5) $CyAd, NO_2 + CO, MO + NO_2 + CO, MO, HAd$

geben können, wovon Schischkoff die Silberverbindung, entsprechend:



$$NC_4(NO_4)_2NH_3, Ag = CyAd, NO_2 + CO, HO + NO_2 + CO, AgO$$

darstellte.

Die Säure entspricht vollkommen der Oxalursäure



$$= CyAd, 2CO_2 + CO, HO$$



$$\text{als } CyAd, 2NO_2 + CO, HO.$$

Dass eine solche Säure mit starken Säuren unter Zersetzung und mit starkem Aetzkali ebenfalls HAd geben

muss, ersieht man auf den ersten Blick, denn CyAd muss zuvörderst dabei in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen. Dass sie viel weniger flüchtig ist als $NO_2 + CO$ entspricht allen Cyanamidsäuren.

Das Trinitroacetonitril oder die Säure $NO_2 + CO$ wird bei 60° unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt. Diese Dämpfe sind wohl durch Oxydation gebildete NO_3, welche neben CO oder CO_2 entweichen und der Geruch möchte ihr zugehören. Seine Verpuffung bei rascher Erhitzung ist erklärlich. In Wasser zersetzt es sich in CO_2 und einen neuen Körper, $C_2(NO_4)_3NH_4$, welchen Schischkoff Ammoniumtrinitromethylür nennt. Aber in starkem Alkohol geht die Zersetzung ohne alle Kohlensäureentwickelung vor sich, indem nach seiner Vermuthung nebenbei $C_2(NO_4)_3NH_4 + 2CO_2$ gebildet wird.

Dieses neue Product, das Ammoniumtrinitromethylür ist offenbar ein Ammoniaksalz, denn es entwickelt mit Kalk schon in der Kälte Ammoniak; concentrirte Schwefelsäure scheidet daraus die Säure ab, die er Trinitroform nennt, und welcher er die Formel $C_2(NO_4)_3H$ giebt, welche mit HAd wieder Ammoniumtrinitromethylür, $C_2(NO_4)_3NH_4$, bildet. Da der Methylwasserstoff C_2H_3, H mit Ammoniak sich passiv verhält, so kann auch $C_2(NO_4)_3H$ keine Säure sein, also ist diese Constitution völlig unannehmbar.

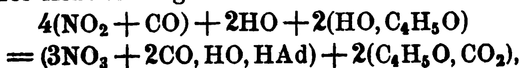
Wenn man meine Ansicht über die Zusammensetzung des Trinitroacetonitrils, der Säure $NO_2 + CO$ bei der Bildung dieser neuen Säure zu Grunde legt, so hat man die Gleichung: $4(NO_2 + CO) + 4HO$



$$= (3NO_3 + 2CO, HO + HAd) + 2CO_2,$$

worin $3NO_3 + 2CO, HN$ = der neuen Säure (Trinitroform) und $3NO_3 + 2CO, HO, HAd$ = dem Ammoniaksalze = Ammoniumtriacetomethylür, aus welchem starke Säuren die Säure, Alkalien das Ammoniak abscheiden. Der Verlauf der Zersetzung ist erklärlich.

Die Zersetzung in starkem Alkohol ist offenbar dieselbe. Aber weil nicht Wasser genug vorhanden ist, so nimmt der Alkohol zugleich Theil daran nach der Gleichung



$$4(NO_2 + CO) + 2HO + 2(HO, C_4H_5O)$$
$$= (3NO_3 + 2CO, HO, HAd) + 2(C_4H_5O, CO_2),$$

es entsteht nebenbei kohlensaures Aethyloxyd, welches im überschüssigen Alkohol löslich ist. Weil es in Wasser unlöslich ist, so wird es dadurch abgeschieden, und diess ist ohne Zweifel die nicht *näher untersuchte ätherische Flüssigkeit, von der Schischkoff vermuthet, sie sei $C_2(NO_4)_2NH_4 + 2CO_2$, weil sich bei diesem Vorgange keine Kohlensäure entwickelt.* Alles Sträubens ungeachtet wird man von der Ansicht abgehen müssen, die Knallsäure und die Fulminursäure enthalten Nitroverbindungen, und es wird nothwendig sein, die Existenz von mir aufgestellter Säuren zuzugeben. Dahin gehören die von mir aufgestellten verschiedenen Schwefelsäuren, die Oxalsäure und Mesoxalsäure, die Säuren $CO_2 + CCyHO$ statt $CO_2 + CO, HO$; $CO_2 + 2CCy, HO$ statt $CO_2 + 2CO, HO$; $NO_2 + CO, HO$ ist nicht undenkbarer als $CO_2 + CO, HO$. Auch die Säuren $NCy_2 + HCy$ gehören hierher. NCy_2 entspricht $CO_2 + HO$ ebenso wie $NCy_2 + NCy, 3HO$ der Säure $CO_2 + CO, HO + 2HO$ der krystallisirten Oxalsäure entspricht. Schwerlich können die neben meiner Ansicht zugleich angeführten, theils auch nach der Kerntheorie unzulässigen Erklärungen der Zersetzungen der Knallsäure und Fulminursäure einen Vorzug beanspruchen weder in Betreff ihrer Einfachheit, noch weniger in Betreff ihrer Wahrscheinlichkeit. Ich will daran erinnern, dass meine Erklärungsweise nur eine Fortsetzung der von Berzelius entwickelten Ansichten ausmacht, indem er solche Verbindungen als gekoppelte ansah, z. B.: die Oxalsäure als mit CO gekoppelte Kohlensäure, $CO_2 + CO, HO$, wie ich sie schreibe; hier ist die Kohlensäure ohne Abscheidung von HO mit CO verbunden. Dass die Oxalsäure gegenüber der Kohlensäure so grosse Affinität zeigt, ist nicht zu verwundern, da sie hierbei ihre Elasticität eingebüsst hat, und es ist wahrscheinlich, dass CO_2 unter sehr hohem Drucke eine sehr grosse Affinität zeigt, wie man schon daraus sieht, dass unter hohem Drucke doppeltkohlensaure Salze sich nicht zersetzen, wogegen diese Zersetzung heftig unter der Luftpumpe statt hat. Dass Berzelius mit dem Worte „*Paarung*" die Ursache dieser Art Verbindungen erklären wollte, wie man vielfach unterschiebt, ist völlig unrichtig, indem dieses Wort nur

die besondere Art der Verbindungsweise ausdrücken sollte, wovon wir die wahre Ursache ebensowenig kennen, als wie die Kerntheorie durch ihre Formeln erklären kann, warum der *eingebildete* Kern gerade so sich zusammengehäuft habe. Indessen wird eine nächstfolgende Abhandlung berühren, welche Gemeinschaft die organischen und unorganischen Verbindungen in dieser Beziehung mit einander haben.

XV.

Notizen.

1) *Acetoxybenzaminsäure, isomer mit Hippursäure.*

Wenn in der Benzaminsäure (Oxybenzaminsäure) 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Acetyl ersetzt wird, so erhält man eine mit der Zusammensetzung der Hippursäure gleichlautende Formel. Diese isomere Säure lässt sich nach G. C. Foster (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 165) auf dreierlei Art darstellen:

1) durch Erhitzen der Benzaminsäure mit Eisessig bis 160°: $C_{14}H_7NO_4 + C_4H_4O_4 = C_{18}H_9NO_6 + 2\dot{H}$.

2) durch Erwärmen von benzaminsaurem Zinkoxyd mit Chloracetyl auf 100°: $\dot{Z}nC_{14}H_6NO_3 + C_4H_3O_2Cl = C_{18}H_9NO_6 + ZnCl$.

3) durch Erhitzen von benzaminsaurem Zinkoxyd mit 2 Aeq. Essigsäure oder von salzsaurer Benzaminsäure mit essigsaurem Kalk. Indessen diese Art der Darstellungsweise erfordert zu hohe Temperatur und ist nicht empfehlenswerth.

Die auf die beiden ersten Weisen dargestellte Säure, *Acetoxybenzaminsäure*, bindet man an ein Alkali, zersetzt die Lösung durch Salzsäure und krystallisirt die gefällte Säure einige Male aus Wasser oder Alkohol, dann ist sie rein.

Sie ist farblos, in kaltem Wasser und Aether fast unlöslich, wenig in kochendem Wasser, leicht in heissem

Weingeist löslich. Ihr Geschmack ist bitter, dem Salpeter ähnlich. Die mikroskopischen Nadeln schmelzen bei 220 bis 230° und sublimiren schon bei geringerer Temperatur. In kalter concentrirter Schwefelsäure und Eisessig löst sich die Säure unzersetzt, in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure wird sie bei hoher Temperatur in Essigsäure und Benzaminsäure zerlegt. Die Krystalle sind wasserfrei.

Die Zusammensetzung der Säure ergab sich zu $C_{18}H_9NO_6$ in 100 Theilen:

						Berechnet.
C	60,36	59,88	60,49			60,33
H	5,02	5,23	5,06			5,03
N	—	—	—	7,80	8,25	7,82
O	—	—	—	—	—	26,82

Die Salze der Säure, welche der Verfasser untersuchte, sind folgende:

Das *Kalisalz*, direct dargestellt, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird durch Aether gefällt.

Das *Natronsalz*, dem vorigen ähnlich, enthält Krystallwasser.

Das *Barytsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet feine Nadeln, die auf 2 At. Salz 3 At. Wasser enthalten. Diese lösen sich in verdünntem Alkohol leicht, werden aber durch absoluten aus concentrirter wässriger Lösung gefällt.

Das *Kalksalz*, welches in kaltem Wasser nur wenig löslich ist, kann aus heisser Lösung in gut ausgebildeten rhombischen Tafeln 2. $C_{18}H_8NO_5\dot{C}a + 3\dot{H}$, erhalten werden.

Das Bleisalz schmilzt in heissem Wasser und löst sich allmählich darin auf.

Das Silbersalz fällt durch Wechselzersetzung nur aus sehr concentrirten Lösungen aus und ähnlich verhält sich das Zinksalz.

Den acetoxybenzaminsauren Aether konnte der Verfasser nicht rein erhalten und ebensowenig gelang die Reindarstellung der von Cahours mit dem Namen Glykobenzaminsäure bezeichneten Substanz.

---

2) *Zur Kenntniss der Diamylphosphorsäure.*

Diese schon von Fehling dargestellte Säure hat Dr. Kraut (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVIII, 102) in einigen ihrer Salze untersucht und im Allgemeinen die Angaben Fehling's bestätigt gefunden bis auf die eine, dass die freie Säure beim Kochen mit Wasser sich zersetzt, was der Verfasser nicht bemerken konnte.

Das *Kalksalz* bildet lange seideglänzende feine Nadeln, beim Trocknen papierartig zusammenschrumpfend, die in Wasser sich lösend lebhaft rotiren, beim Erhitzen bis 180° unverändert bleiben. Das Salz löst sich leichter in kaltem als heissem Wasser (100 Th. Wasser lösen bei 18° 1,605, bei 60° 0,903, bei 100° 0,873 Theile) und besteht aus

$$\dot{Ca}C_{20}H_{22}O_2\overset{:\cdot:}{P}$$

Seine Lösung fällt Mangan-, Kupfer- und Silbersalze nur sehr unbedeutend, Blei- und Quecksilbersalze aber sehr stark.

Das Magnesiasalz scheidet sich beim Erwärmen seiner kalt gesättigten Lösung in asbestartigen Nadeln aus, die zu einer weichen fettartigen Masse zerfliessen.

Diamylphosphorsäure bildet ein saures und neutrales Salz mit Silberoxyd. Ersteres entsteht bei Sättigung der kalten Säure mit feuchtem Silberoxyd und scheidet sich aus der verdunsteten Lösung in mikroskopischen Nadeln aus $\dot{Ag}C_{20}H_{22}O_2\overset{:\cdot:}{P} + C_{20}H_{22}O_2\dot{H}\overset{:\cdot:}{P}$. Ersteres bereitet man durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Silberoxyd mit diamylphosphorsaurem Baryt. Es bildet Nadeln, die bei 80° sich noch nicht zersetzen.

Die diamylphosphorsauren Salze liefern bei trockner Destillation eine wasserhelle Flüssigkeit, die wesentlich aus Amylen besteht und hinterlassen Metaphosphate, von Kohle kaum schwärzlich gefärbt.

Das aus dem Kalksalz erhaltene Destillat entwässert und rectificirt ging fast völlig unter 60 Grad über und hatte die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}$.

---

8) *Ueber Oenanthylalkohol.*

Das Destillationsproduct des Ricinusöl mit Kalihydrat, welches bald als Caprylalkohol, bald als Oenanthylalkohol, bald als Caprylaldehyd, endlich als Gemenge von Methylönanthol mit Oenanthylalkohol angesehen worden ist, hat T. Petersen von Neuem untersucht und erklärt sich für die letzte Ansicht. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 69).

Destillirt man ricinölsaures Natron, dessen Säure aus $C_{36}H_{34}O_6$ besteht mit überschüssigem Natronhydrat und rectificirt das bei 170—180° Uebergegangene über Kali, so erhält man ein farbloses Destillat, welches gewaschen, mit einer concentrirten Lösung zweifach schwefelsauren Natrons breiartig erstarrt. Presst man diesen Brei ab und wäscht ihn mit Aether, worin die Krystalle fast unlöslich sind, so zieht der Aether den Oenanthylalkohol aus. Die krystallinische Masse, von welcher sich aus dem ätherischen Extract noch mehr in gallertartiger Form erhalten lässt, ist die Verbindung des Methylönanthols mit zweifach schwefligsaurem Natron, welche sich durch wiederholte Behandlung mit Wasser, Zusatz von schwefligsaurem Natron zum Oel und Waschen mit Aether, in weissen fettigen Blättern rein darstellen lässt. Zersetzt man sie mit heissem Wasser und rectificirt das Oel über wenig Kali, so destillirt das *Methyl-Oenanthol* bei 172° als farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch und 4,67 (berechnet 4,436) Dampfdichte über. Es hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_2$.

Die entsprechende Ammoniakverbindung,



$$C_{16}H_{15}(NH_4)O_2, S_2O_4,$$

bildet perlglänzende fettige Schuppen, die leicht in Wasser, wenig in Alkohol, kaum in Aether löslich sind.

Der *Oenanthylalkohol*, aus der oben erwähnten ätherischen Lösung durch Verdunsten des Aethers erhalten, über etwas Kali rectificirt, gewaschen und getrocknet, ist ölartig, von 178,5° Siedepunkt (bei 761 Mm. B.) hat nur schwachen Geruch und besteht aus $C_{14}H_{16}O_2$. Dampfdichte 4,34 (berechnet 4,02).

Vermischt man 2 Th. desselben vorsichtig mit 1 Th. englischer Schwefelsäure, sättigt mit kohlensaurem Baryt

und verdampft in gelinder Wärme, so scheidet sich *önanthylschwefelsaure Baryterde* in perlglänzenden Schuppen aus, welche bitter schmecken, sehr leicht löslich in Wasser sind und bei 80° sich zu zersetzen beginnen. Die Analyse ergab die Formel $C_{14}H_{16}BaS_2O_9$, welche wohl 1 At. Wasserstoff zu wenig enthält, auch würde die gefundene Wasserstoffmenge besser mit H_{17} übereinstimmen, als mit H_{16}.

Oenanthylchlorür $C_{14}H_{15}Cl$. entsteht durch Behandlung des Alkohols mit Chlorphosphor. Es reicht angenehm nach Früchten, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Siedepunkt 175°. Spec. Gew. 0,9983 bei 15°.

Wenn Oenanthyljodür (aus dem Alkohol mittelst Jod und Phosphor bereitet, von 192° Siedepunkt) mit Ammoniak gesättigt, im Oelbade erhitzt, dann mit Silberoxyd behandelt wird, so entsteht die Ammoniumbase $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{15}\\H_3\end{matrix}\right\}NO$, die mit Salzsäure und Platinchlorüd leicht lösliche gelbe Blätter liefert.

Oenanthyl-Aethyloxyd $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{15}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ ist eine farblose in Wasser nicht, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von schwachem Geruch, die aus dem Alkohol, Jodäthyl und Natrium bereitet wird.

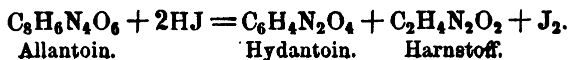
Durch vorsichtige Oxydation des Methylönanthols entstehen hauptsächlich Oenanthylsäure, demnächst Caprylsäure und auch andere fette Säuren.

Der Verfasser hat sich überzeugt, dass nach Städeler's Angabe durch Destillation äquivalenter Mengen von önanthylsaurem und essigsaurem Kalk das Methylönanthol sich ebenfalls bildet.

---

4) *Ueber Hydantoin.*

Dieser Körper ist nach A. Baeyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 178) ein Abkömmling der Harnsäure und zwar entsteht er durch Reduction des Allantoins vermittelst Jodwasserstoffs:



$$\underset{\text{Allantoin.}}{C_8H_6N_4O_6} + 2HJ = \underset{\text{Hydantoin.}}{C_6H_4N_2O_4} + \underset{\text{Harnstoff.}}{C_2H_4N_2O_2} + J_2.$$

Die Substanz bildet farblose Krystalle von schwach süssem Geschmack, leicht in Wasser löslich. Sie scheint schwach basische Eigenschaften zu besitzen. Mit Wasser bildet es, wie Alloxan, eine Säure, die Hydantoinsäure.

Betrachtet man die Verbindungen der Harnsäuregruppe als Amide der Kohlen- und Ameisensäure, so besitzt man in den beiden Endgliedern derselben, in einem das Amid der Kohlensäure (Harnstoff), im andern das Amid der Ameisensäure (Blausäure), aber als complicirteres Amid derselben das Hydantoin $C_6H_4N_2O_4 = 3\,C_2H_2O_4 + 2\,NH_3$.

---

5) *Ueber die Natur der Gährungen.*

Von L. Pasteur.

(Compt. rend. t. LII, p. 1260.)

An seine früheren letzten Mittheilungen über die Erscheinungen der Buttersäuregährung reiht der Verf. neue Beobachtungen über die Gährung an, welche zu bemerkenswerthen Schlüssen führen.

Das Buttersäureferment ist vom Verf. als ein organisirtes Wesen von der Art der Vibrionen erkannt worden. Diese leben, so viel bis jetzt beobachtet worden ist, indem sie Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure abgeben. Eben so ist es nach des Verf. Versuchen mit den Mucedineen, Torulaceen und dem Schimmel. Diese kleinen Pflanzen brauchen Sauerstoff eben so nothwendig als die gewöhnlichen Infusorien, und sie spielen dabei nicht die Rolle eines Ferments, d. h. das Quantum des durch jenen chemischen Process veränderten und von ihnen assimilirten Nahrungsmittels entspricht dem Gewicht ihres umgeänderten Gewebes. Anders verhält sich die Sache bei den Vibrionen der Buttersäuregährung. Diese leben einerseits ohne freien Sauerstoff und sind andererseits Ferment. Es fragt sich, hängen diese beiden Erscheinungen nicht nahe zusammen? Folgendes sind die in Bezug darauf angestellten Versuche.

In einen Ballon von ½ Liter wurden 100 C.C. Zuckerwasser, mit Eiweissstoffen vermischt, eingeführt, der Hals ausgezogen, unter Quecksilber abgesperrt, ausgekocht und dann mit ein wenig frischer Bierhefe versetzt, ohne dass Luft eindrang. Die Hefekügelchen vermehrten sich nur wenig, dagegen wurden durch 1 Th. derselben zwischen 60 und 100 Th. Zucker in Gährung zersetzt.

Eben solches Zuckerwasser wie vorher wurde in einer flachen Schale in dünner Schicht mit etwas Bierhefe der freien Luft ausgesetzt. Die Vermehrung der Hefekügelchen geschah hierbei sehr rapide, aber ihr Gährungsvermögen war dabei fast vollständig verschwunden, denn 1 Th. derselben zerlegte nur 6—8 Th. Zucker. Dass hierbei Sauerstoff aus der Luft reichlich absorbirt wurde, lehrte der so abgeänderte Versuch, dass man die Gase nach dem Versuch analysiren konnte.

Diese Abschwächung in dem gährungserregenden Charakter der Hefe ist gleichwohl kein Beweis für eine tiefere Umwandlung ihrer Natur. Denn wenn man sie nachher unter Abschluss der Luft in Zuckerwasser verweilen lässt, so geht hierin von Neuem die Gährung vor sich und zwar höchst kräftig.

Die kleine Zellpflanze, Bierhefe genannt, kann sich also ohne freies Sauerstoffgas entwickeln, und dann ist sie Ferment oder sie lebt und vermehrt sich durch freien Sauerstoff, was man ihr normales Leben nennen könnte, und dann ist sie kein Ferment mehr, kann aber in jedem Augenblick unter günstigen Umständen sofort als Ferment wieder auftreten.

Der Schluss, den der Verf. aus seinen Beobachtungen zieht, ist dieser: Die Hefe lebt gewöhnlich durch Assimilation des freien Sauerstoffs, entzieht man ihr diesen, so entlehnt sie denselben anderen Substanzen, die denselben gebunden enthalten, und zersetzt diese, sofern sie überhaupt zu der Classe zersetzbarer Körper gehören, die man gährungsfähige bis jetzt zu nennen pflegt. Darin besteht also der Process der Gährung. Er ist der Respirationsprocess einer Pflanze oder eines Thieres, welcher mit gebundenem Sauerstoff vor sich geht und nothwendig die

chemische Zersetzung des Körpers im Geleit hat, der seinen Sauerstoff hergeben muss.

---

6) *Künstliche Erzeugung von Eisenglanz und anderen Metalloxyden.*

Seine Versuche über die Darstellung künstlicher Mineralien (s. dies. Journ. LXXVI, 412) hat H. St. Cl.-Deville nach den neuesten Mittheilungen (C. r. LII, p. 1264) mit der Einwirkung des Salzsäuregases auf einige Oxyde fortgesetzt. Es wurde das Chlorwasserstoffgas desshalb gewählt, weil es unter den in der Natur wirksamen Gasen bei Bildung verschiedener Mineralien am häufigsten vorhanden gewesen sein kann und muss.

Wird in einem zur lebhaften Rothgluth erhitzten Porcellanrohr Eisenoxyd mit einem Strom Chlorwasserstoffgas behandelt, so bildet sich, wenn der Strom schnell ist, Eisenchlorid, das sich in noch heissen Theilen des Rohrs condensirt, und Wasser, welches weiter fortgeführt wird; ist aber der Strom langsam und regelmässig, so bildet sich keine Spur Chlorid und kein Wasser, sondern fast genau auf der Stelle, wo das Eisenoxyd lag, findet man die schönsten messbaren Krystalle von Eisenglanz, denen von Elba gleich. Nur ein wenig Chlor entwickelt sich und daher sind auch die Krystalle etwas magnetisch und enthalten eine Spur Eisenoxydul (wie die Analyse durch Reduction ergab). Arbeitet man bei etwas weniger hoher Temperatur, so erhält man den Eisenglanz in der Gestalt, wie er sich in den Spalten der Vulcane findet (*fer spéculaire*).

Ein Stückchen Lava vom Aetna, in einem langsamen Strom trocknen Chlorwasserstoffs behandelt, bedeckte sich mit Eisenglanzkrystallen.

Es leuchtet ein, dass zur Erklärung der Entstehung von Eisenglanzkrystallen an den Vulkanen die Zuhülfenahme des Wasserstoffs gleichzeitig mit dem Salzsäuredampf ganz unnütz ist. Schwierig ist aber zu erklären, wie die Ablagerung der Krystalle auf derselben Stelle, wo

das amorphe Oxyd lag, vor sich gehen konnte. Davon später.

Vermittelst desselben Verfahrens hat der Verf. Zinnoxyd, Magnesia und rothes Manganoxyd (Manganoxydoxydul?) krystallisirt erhalten. Zinnoxyd bildete anscheinend Quadratoktaëder, Magnesia hatte wahrscheinlich die Form des Periklases, aber beide waren nicht gross genug, um gemessen werden zu können.

---

7) *Bereitung der Orseille.*

Bekannntlich enthalten die Flechten aus denen man die Orseille bereitet, von diesem Farbstoff höchstens 10—12 p.C., und es ist vortheilhafter, diesen Farbstoff von der übrigen nutzlosen Masse zu sondern. Um diesen Zweck zu erreichen, sind schon seit langer Zeit mancherlei Vorschläge gemacht, unter denen der von Stenhouse, die Extraction mit Kalkwasser, der vortheilhafteste schien. Gaultier de Claubry (C. r. LII, p. 1252) hat das Verfahren geprüft und in der That sehr empfehlenswerth gefunden, wenn man die nöthige Vorsicht anwendet.

Unter allen Umständen entzieht Kalkwasser den Orseilleflechten ihren Farbstoff vollständig, und wenn man sobald dieses geschehen, das Kalkwasser mit Salzsäure übersättigt, scheidet sich der Farbstoff so vollständig aus, dass das Filtrat nach Absättigung und Eindampfung mit Ueberschuss von Ammoniak kaum Färbung verräth.

Wenn aber die Maceration der Flechten mit Kalk zu lange dauert, so wird je nach der Zeitdauer entweder ein Theil oder fast der ganze Farbstoff so wieder aufgenommen, dass Salzsäure nur wenig oder nichts fällt und das Filtrat mit Ammoniak sich reichlich und schön färbt.

Als Anhaltepunkt mögen einige Zahlen des Verf. dienen.

Es wurden 100 Grm. Madagascer Orseilleflechten mit 600 Grm. Kalkmilch (enthaltend 30 Grm. Kalk) macerirt während der Dauer von

15 Minuten, der Niederschlag mit Salzsäure betrug 12 Grm. und das Filtrat färbte sich kaum.

1 Stunde, der Niederschlag mit Salzsäure betrug 12,5 Grm. und das Filtrat färbte sich kaum.

2 Stunden, der Niederschlag mit Salzsäure betrug 9,3 Grm., das Filtrat färbte sich stark.

6 Stunden, der Niederschlag mit Salzsäure betrug 2,7 Grm., das Filtrat färbte sich stärker.

12 Stunden, der Niederschlag mit Salzsäure betrug 1,1 Grm., das Filtrat färbte sich sehr schön.

---

8) *Unterschwefelsaure Doppelsalze.*

Dr. K. Kraut theilt über einige dieser Doppelsalze folgendes mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 95):

Unterschwefelsaurer Natron-Baryt erhält man beim freiwilligen Verdunsten der Lösung beider Salze in gleichen Aequivalenten. Zuerst scheidet sich Barytsalz, dann Natronsalz aus und zuletzt bilden sich grosse wasserhelle Krystalle des Doppelsalzes $\dot{\mathrm{Ba}}\ddot{\bar{\mathrm{S}}} + \dot{\mathrm{Na}}\ddot{\bar{\mathrm{S}}} + 4\dot{\mathrm{H}}$. Die Analyse ergab beim Zersetzen desselben durch Glühen:

			Berechnet.
$\dot{\mathrm{Ba}}\dddot{\mathrm{S}}$	42,26		40,52
$\dot{\mathrm{Na}}\dddot{\mathrm{S}}$	23,32		24,69
$\ddot{\mathrm{S}}$	22,11	Glühverlust	22,26
$\dot{\mathrm{H}}$	12,31	Glühverlust	12,53

Die Krystalle sind luftbeständig und werden durch Wasser zersetzt. Das von Schiff angeführte Doppelsalz mit 6 At. $\dot{\mathrm{H}}$ hält der Verf. für ein Gemenge dreier Salze.

Unterschwefelsaures Natron-Silberoxyd bildet sich bei freiwilliger Verdunstung in grossen, den einzelnen Salzen isomorphen Krystallen, die an der Luft nicht, aber über Schwefelsäure verwittern. Sie sind sehr spaltbar und bestehen aus $\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\bar{\mathrm{S}}} + \dot{\mathrm{Ag}}\ddot{\bar{\mathrm{S}}} + 4\dot{\mathrm{H}}$.

Versuche, Doppelsalze des unterschwefelsauren Natrons mit Bleioxyd, Eisenoxydul und Kali, oder des unterschwe-

felsauren Kalis mit Baryt, Magnesia und Eisenoxydul, sowie des unterschwefelsauren Kupferoxyds mit Kalk und Baryt darzustellen schlugen fehl.

Wenn unterschwefelsaures Natron mit rauchender Salzsäure vermischt wird, findet sogleich, beim Eindampfen mit Essigsäure, allmählich Abscheidung eines krystallinischen Niederschlags statt, der aber nicht saures Salz, sondern das gewöhnliche neutrale mit 2 At. Wasser ist.

Mit schwefliger Säure vermischte Lösungen des Natronsalzes geben bei etwa 5° C. grosse Krystalle mit 54,95 p.C. = 6 At. Wasser (54,78), welche aber schon bei gewöhnlicher Temperatur 4 At. davon verlieren und auf Papier ein Haufwerk des gewöhnlichen zweifach-gewässerten Salzes hinterlassen.

Das unterschwefelsaure Manganoxydul, welches Marignac als triklinisch mit 6 At. Wasser anführt, erhält man bei freiwilligem Verdunsten im rhombischen System mit 3 At. Wasser: $\dot{Mn}\dddot{\bar{S}}+3\dot{H}$ in 100 Th.:

			Berechnet.
$\dot{Mn}$	25,02	55,73	25,56
$\dddot{S}$	29,54		30,07
$\ddot{S}$	45,44 Glühverl.	24,63	24,06
$\dot{H}$		19,64	20,31

---

9) *Ueber Fleitmann-Henneberg's Phosphate.*

Die durch diese beiden Chemiker zuerst bekannt gemachten phosphorsauren Salze nach der Formel $\dot{R}_6\dddot{P}_4$ und $\dot{R}_{10}\dddot{P}_4$ sind bisher nicht wieder untersucht. Gerhardt betrachtete die nach der ersten Formel als Glührückstand eines sauren Phosphats $(\dot{Na}_6\dot{H}_2)\dddot{P}_4$ und die anderen Salze für Gemische mit Natronsalz. Um diese Ansicht zu prüfen hat H. Uelsmann einige Versuche angestellt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 99).

Es wurden 100 Th. pyrophosphorsaures Natron mit 76,9 Th. metaphosphorsaurem in starker Ofengluth ge-

schmolzen und die ausgegossene und gepulverte Schmelze mit siedendem Wasser erschöpft. Die Lösung erstarrte über Schwefelsäure und die ausgeschiedenen Krystalle wurden gesammelt, zwischen Papier gepresst und an der Luft getrocknet. Sie sind luftbeständig und haben die Zusammensetzung $\dot{N}a_6\dddot{P}_4 + 36\dot{H}$. Ueber Schwefelsäure verlieren sie allmählich 39,8 p.C. Wasser, im Wasserbade 40,24 p.C., d. h. fast alles Krystallwasser, dessen Gehalt nach der Rechnung 40,81 p.C. ausmacht. Demnach ist Gerhardt's Ansicht nicht begründet, sonst müssten wenigstens 2,26 p.C. Wasser bis zu höherer Temperatur vom Salz zurückgehalten werden.

Die wässrige Lösung dieses Natronsalzes, welche 18 Tage im Wasserbade erhitzt war, reagirte noch alkalisch, nach ½stündigem Kochen aber trat saure Reaction ein.

Durch überschüssiges Silbernitrat wurde aus dem Natronsalz ein Silbersalz abgeschieden, dessen Waschwasser Phosphorsäure enthielt. Das bei 100° getrocknete Salz verlor im Glühen 2,17 p.C., und das geglühte Salz enthielt 72,83—72,93 p.C. Silberoxyd. Das Salz $\dot{A}g_6\dddot{P}_4$ würde 70,73 p.C. $\dot{A}g$ erfordern, und darnach scheint durch Auswaschen eine Zersetzung in $\dot{A}g_7\dot{H}\dddot{P}_4$ vorgegangen zu sein. Natronfrei wurde das Silbersalz befunden.

---

10) *Die Oxyde des Eisens und Mangans als Uebertrager des atmosphärischen Sauerstoffs an brennbare Körper.*

Seine Ansicht über das Einfressen des Eisenrostes, welches in der unmittelbaren Abgabe von Sauerstoff Seitens des Eisenoxyds an Eisen bestehen soll, hat F. Kuhlmann (C. r. LII, p. 1169) zu Versuchen veranlasst, die stark oxydirende Wirkung des Eisenoxyds auch auf die Rückstände von der Sodabereitung anzuwenden. Diese bestehen bekanntlich wesentlich aus Schwefelcalcium, sind eine grosse Last der Fabriken, und, so viel man sich auch bisher Mühe gab, konnte ihr Schwefelgehalt doch noch nicht vortheilhaft zur Verwerthung gebracht werden. Die

Haufen dieser Rückstände entzünden sich oft von selbst, hauchen viel schweflige Säure und Schwefelwasserstoff aus und in ihren Spalten sieht man schöne Krystalle von Schwefel wie in den Solfataren. Haben sie Jahre lang an der Luft gelegen, so findet man Höhlungen im Innern, die mit prächtigen goldgelben messbaren Krystallen, $\dot{C}a\ddot{S} + 2CaS + 6\dot{H}$, ausgekleidet sind.

Die Vermuthung der leichten Oxydirbarkeit des Calciumoxysulfurets der Sodarückstände auf kaltem Wege hat sich in der That bestätigt. Als Oxydationsmittel wendet der Verf. dasjenige Eisenoxyd an, welches als Rückstand von der Erhitzung der Kiese behufs der Schwefelsäurefabrikation erhalten wird.

Wenn man gleiche Theile dieser Rückstände und zwar die von der Sodabereitung, so wie sie aus den Auslaugefässern kommen, unter Mühlsteinen mengt, so erhält man eine cämentartige Masse, deren Härte wie die der gebrannten Ziegeln ist und sich mit jedem Tage namentlich an etwas feuchter Luft vermehrt. Wird in den ersten Zeiten nach der Erhärtung die Porosität durch Zusammenpressen gemindert, so widersteht dieser neue Cäment dem Gefrieren und besonders dann, wenn man seine Oberfläche nach längerem Verweilen an der Luft mit einer Lösung kieselsauren Kalis benetzt. — Zur Bereitung des Cäments ist es stets vortheilhafter, frische Sodalaugenrückstände als alte zu verwenden und zu dem Gemisch beider Substanzen $\frac{1}{10}$ gelöschten Kalk zuzufügen.

Diese Masse des neuen Cäments wird man zu vielen Gegenständen der Maurerei, wie als Beton statt Pisé, Mosaikfussboden, Architekturzierrathen u. s. w., anwenden können. Seine Farbe ist rothbraun.

Der chemische Process bei der Erhärtung der Masse besteht in einer Oxydation des Schwefelcalciums zu Gyps, welche nach dem Verf. so vor sich geht: das Eisenoxyd giebt zuerst $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffs ab und wird zu Oxydul, das Eisenoxydul nimmt den Verlust aus der Luft wieder auf, giebt ihn darnach wieder ab und so fort bis alles zu Kalksulfat und Eisenoxyd geworden ist. Daher kommt es

auch, dass nur so wenig Eisenoxyd zur Vollendung des ganzen Processes erforderlich ist.

Doch kann man nach dem Verf. den chemischen Process auch auf andere Art sich vorstellen, dass nämlich das Eisenoxyd zuerst allen Sauerstoff abgiebt und zu Schwefeleisen wird, dieses sich dann zu Eisenoxydulsulfat umwandelt, welches an den Kalk seine Schwefelsäure abtritt, während das Oxydul sich höher oxydirt u. s. w. Das Endresultat ist natürlich dasselbe.

Die Umwandlung der Masse geht, wie die Bruchfläche einige Monate alter Ziegeln zeigt, allmählich von aussen nach innen vor sich.

---

11) *Organische Materie in einem devonischen Mineral.*

Ein aus der devonischen Formation Belgiens entlehntes Eisenoxyd mit oolithischer Structur veranlasste Phipson (C. r. LII, p. 975) zu einer Analyse desselben, um sich zu überzeugen, ob es nicht auf ähnliche Art wie es noch heute geschieht, gebildet sei, nämlich durch Inkrustirung organischer Stoffe, etwa der Eier von Wasserinsecten oder Pflanzenbestandtheile oder dergleichen. Er fand darin ausser Spuren von Phosphorsäure 4 p.C. quellsaures Ammoniak und zieht daraus auf seine Entstehung den angeführten Schluss.

XVI.

Ueber die Zusammensetzung der kaukasischen Mineralquellen in verschiedenen Perioden.

Von

R. Hermann.

Kürzlich erschien ein Werk von Batalin, unter dem Titel: „Der District von Pâtigorsk und die kaukasischen Mineralquellen." Dasselbe zeichnet sich besonders durch eine sorgfältige Zusammenstellung der Literatur aus und enthält zugleich zahlreiche eigene Beobachtungen des Verfassers. Ausserdem giebt Batalin, abgesehen von den älteren Analysen von Löwig, Schwenson, Reuss und Neljubin, auch eine Zusammenstellung der von mir im Jahr 1829, von Fritzsche im Jahre 1842 und von Zinin im Jahre 1852 ausgeführten Analysen der kaukasichen Mineralwässer. Es lässt sich nicht leugnen, dass solche Vergleichungen ein besonderes Interesse darbieten, da sie einerseits ein sicheres Kriterium sind für die Genauigkeit der Analysen und andrerseits einen klaren Einblick in die Veränderungen erlauben, denen die Mischung der Mineralwässer im Laufe der Zeit unterworfen ist. Dabei versteht es sich aber von selbst, dass bei solchen Vergleichungen die Angaben der Chemiker genau wiedergegeben werden müssen. Leider hat Batalin bei der Angabe meiner Analysen einen bedauerlichen Irrthum begangen, indem er von der Ansicht ausging, dass ich das Volumen der untersuchten Wässer in rheinischen Kubikzollen, das Volumen der darin enthaltenen Gasarten aber in französischen Kubikzollen angegeben hätte, während doch auch letzteres Mass rheinländisches war. Ausserdem hat Batalin, abgesehen von diesem Irrthum, auch die Quantität der in der Alexanderquelle enthaltenen Gase falsch berechnet. Er giebt nämlich an, dass nach meinen Versuchen 16 Unzen des Wassers 7,0081 Gran freie Kohlensäure und 0,0509 Gran Schwefel-

wasserstoff enthielten, während diese Quantitäten 8,7917 Gran Kohlensäure und 0,0641 Gran Schwefelwasserstoff betrugen.

Da das Batalin'sche Werk, wegen seines reichen Inhalts, gewiss eine grosse Verbreitung finden wird, so habe ich es für Pflicht gehalten, auf diese Irrthümer aufmerksam zu machen und nachstehend eine genaue Vergleichung der von Fritzsche, Zinin und mir ausgeführten Analysen zu geben. Dabei habe ich mir nur insofern eine Veränderung erlaubt, als ich das von Fritzsche und Zinin angegebene Chlorkalium, unter Berücksichtigung und Eliminirung seiner Aequivalente von Chlornatrium und schwefels. Natron, als schwefels. Kali berechnet habe.

I. Quellen von Pâtigorsk.

Die Quellen von Pâtigorsk liegen am Fusse des Maschuka, eines 3236 russ. Fuss hohen Berges, der zu einer Gruppe von Kegelbergen gehört, die sich in der Nähe des Kaukasus erheben. Das Gestein des Maschuka besteht aus einem schiefrigen Kalkstein, der keine Versteinerungen enthält. Die Schichten dieses Kalksteins fallen nach verschiedenen Richtungen und beweisen dadurch, dass sie gehoben wurden. Das Gestein, welches diese Hebung bewirkte, ist hier offenbar, ebenso wie bei vielen anderen Kegelbergen dieser Gruppe, Trachyt, der zwar am Maschuka nicht zum Durchbruch kam, aber wahrscheinlich den Kern des Berges bilden dürfte.

Die Quellen entströmen einem mächtigen Lager von Kalktuff, der sich noch bis jetzt in grosser Menge aus dem Wasser absetzt. Dieser Tuff ist unmittelbar auf den schiefrigen Kalkstein des Maschuka aufgelagert.

Die Anzahl der Quellen von Pâtigorsk ist beträchtlich, man kennt deren gegen zwanzig, die, nach einer Schätzung von Batalin, eine Wassermasse geben, die gegen 119 Wedro, à 30 Pfd. russ., in der Minute, Wasser beträgt.

Das Wasser dieser Quellen hat in Betreff seiner festen Bestandtheile nahe gleiche Zusammensetzung, zeigt aber

in Betreff des Gasgehalts und der Temperatur grosse Verschiedenheiten.

Ich habe im Jahre 1829 nur das Wasser der Hauptquelle, nämlich der Alexanderquelle, welche vorzugsweise zum Baden benutzt wird, und das Wasser zweier anderen Quellen, nämlich der Elisabethquelle und der Michaelisquelle, das vorzugsweise getrunken wird, näher untersucht.

Der Gasgehalt dieser Quellen betrug in 100 Cub.-Z rheinl. bei 28′ paris. Barometerstand und 10° R.:

	Alexander-Quelle	Elisabeth-Quelle 1. Versuch	Elisabeth-Quelle 2. Versuch	Michaelis-Quelle	Sabanšew-sche Quelle
	Cub.-Z. rheinl.	Cub.-Z. rheinl.	Cub.-Z. rheinl.	Cub.-Z. rheinl.	Cub.-Z. rheinl.
Kohlensäure	60,888	97,091	94,667	80,000	81,694
Schwefelwasserstoff	0,566	0,333	0,350	0,216	0,706
Stickstoff	0,151	0,151	0,151	0,151	0,151
	61,605	97,575	95,167	80,367	82,551

1) *Alexanderquelle.*

In 16 Unzen waren enthalten:

	Im Jahre 1829, nach meinen Versuchen.	Im Jahre 1842, nach Fritzsche.	Im Jahre 1852, nach Zinin.
	Gran	Gran	Gran
Schwefels. Kali	0,6896	0,7751	0,8171
Schwefels. Natron	8,8819	7,7945	7,7470
Unterschwefligs. Natron	0,0269	0,0193	0,0189
Jodnatrium	0,0407	0,0194	Spuren
Chlornatrium	11,0469	11,3318	11,6048
Chlormagnesium	0,4324	—	—
Schwefels. Kalk	0,1874	0,2524	0,3207
Kohlens. Kalk	7,9196	8,1308	8,1889
Kohlens. Magnesia	0,8924	1,5381	1,4397
Phosphors. Thonerde	0,0184	Spuren	Spuren
Eisenoxyd *)	0,0092	Spuren	Spuren
Kohlens. Manganoxydul	0,0082	Spuren	Spuren
Kieselerde	0,5391	0,5177	0,5176
Feste Theile	30,6925	30,3791	30,6547
Freie Kohlensäure	8,7917	10,2493	10,0843
Schwefelwasserstoff	0,0641	0,0862	0,0645—0,086
Temperatur	38°	37°	37,2°—37,6°

*) Das Eisenoxyd ist dem Wasser mechanisch beigemengt.

2) *Elisabethquelle.*

In 16 Unzen waren enthalten:

	Im Jahre 1829, nach meinen Versuchen	Im Jahre 1842, nach Fritzsche.	Im Jahre 1852, nach Zinin.
	Gran	Gran	Gran
Schwefels. Kali	0,6896	0,8516	0,7995
Schwefels. Natron	9,2513	7,9553	7,9366
Unterschwefligs. Natron	0,0269	0,0386	0,0203
Jodnatrium	0,0407	0,0194	Spuren
Chlornatrium	10,8856	11,5471	11,2472
Chlormagnesium	0,5345	—	—
Schwefels. Kalk	0,1874	0,3341	0,5432
Kohlens. Kalk	7,1823	7,4987	7,4822
Kohlens. Magnesia	0,8632	1,4734	1,3743
Phosphors. Thonerde	0,0184	Spuren	Spuren
Eisenoxyd	0,0092	Spuren	Spuren
Kohlens. Manganoxydul	0,0080	Spuren	Spuren
Kieselerde	0,4608	0,5383	0,5322
Feste Bestandtheile	30,1570	30,2565	29,9365
Freie Kohlensäure	13,8442	12,3095	11,4327
Schwefelwasserstoff	0,0386	0,0453	0,432—0,0281
Temperatur	25° R.	26,25° R.	25,2° R.

3) *Michaelisquelle.*

In 16 Unzen waren enthalten:

	Im Jahre 1829, nach meinen Versuchen.	Im Jahre 1842, nach Fritzsche.	Im Jahre 1852, nach Zinin.
	Gran	Gran	Gran.
Schwefels. Kali	0,6896	0,8225	0,8181
Schwefels. Natron	8,8919	7,7595	7,6833
Unterschwefligs. Natron	0,0269	0,0386	0,0253
Jodnatrium	0,0407	0,0194	Spuren
Chlornatrium	11,5250	11,3272	11,3283
Chlormagnesium	0,3847	—	—
Schwefels. Kalk	0,1874	0,3114	0,2664
Kohlens. Kalk	7,9273	8,2495	8,1934
Kohlens. Magnesia	1,0308	1,4734	1,3945
Phosphors. Thonerde	0,0184	Spuren	Spuren
Eisenoxyd	0,0092	Spuren	Spuren
Kohlens. Maganoxydul	0,0080	Spuren	Spuren
Kieselerde	0,5222	0,5383	0,5234
Feste Bestandtheile	31,2621	30,5401	30,2327
Freie Kohlensäure	11,5540	9,9926	9,7432
Schwefelwasserstoff	0,0245	0,0906	0,0457—0,0633
Temperatur	33° R.	33° R.	33,4° R.

Zu diesen Analysen einiger Quellen von Pâtigorsk wäre noch zu bemerken, dass besonders die Hauptquelle, nämlich die Alexanderquelle, in Betreff ihrer Wassermenge

und ihrer Temperatur grossen Schwankungen unterworfen ist. Von Zeit zu Zeit versiegt diese Quelle sogar gänzlich, offenbar in Folge von Bildung von Abflüssen an niedriger gelegenen Punkten, wobei wiederholt beobachtet wurde, dass dem Ausbleiben der Quelle Explosionen im Innern der Erde vorhergingen, die mit einem heftigen Donnerschlage oder mit dem Knall einer explodirenden Mine verglichen wurden. Ein solches plötzliches Versiegen der Alexanderquelle wurde, nach der Zusammenstellung von Batalin, in den Jahren: 1807, 1822, 1830, 1839 und 1853 beobachtet. Nach einiger Zeit, wenn sich die niedriger gelegenen Wasserwege wieder durch den abgesetzten Sinter nach und nach verstopfen, zeigt sich die Quelle wieder, anfänglich mit schwacher Wassermenge, die aber fortwährend steigt, bis sie ein Maximum erreicht hat, das wegen des zu starken Drucks wieder erneuerte Spaltenbildung und Oeffnung der niedriger gelegenen Abflüsse veranlasst. So gab die Alexanderquelle im Mai des Jahres 1838: 37 Wedro, à 30 Pfd. russ., Wasser in der Minute. Am 23. Februar 1839 blieb die Quelle aus, in Folge einer heftigen Explosion im Innern der Erde. Im Mai 1839 gab die Quelle wieder 3 Wedro Wasser in der Minute, worauf die Wassermenge der Quelle bis zum Jahr 1853, wo sie wieder explodirte und versiegte, in folgender Progression stieg. Ein Gefäss von 10 Wedro wurde von der Alexanderquelle gefüllt:

Im	Jahre	1840	in	72	Secunden.
„	„	1841	„	60	„
„	„	1842	„	62	„
„	„	1843	„	54	„
„	„	1844	„	42	„
„	„	1845	„	34	„
„	„	1846	„	31	„
„	„	1847	„	35	„
„	„	1848	„	31	„
„	„	1850	„	27	„
„	„	1851	„	34	„
„	„	1852	„	24	„
„	„	1853	„	20	„

Im Jahre 1853 gab also die Quelle wieder 30 Wedro in der Minute, welches der Quantität von 37 Wedro sehr nahe kommt, welche die Quelle im Jahr 1838 kurz vor der Explosion gab. Die Wände der innern Kanäle der Alexanderquelle können also offenbar einem Druck nicht widerstehen, der höher ist als der, welcher erforderlich ist, um 30—37 Wedro Wasser in der Minute zum Abfluss an der Mündung der Quelle zu bringen.

In Folge der so verschiedenen Wassermenge der Alexanderquelle ist auch ihre Temperatur grossen Schwankungen unterworfen. Dieselbe wurde, wie folgt, beobachtet:

Schwenson	1802 = 35,5—37° R.
Haas	1810 = 36—37° R.
Parrot u. Engelhardt	1811 = 38° R.
Neljubin	1823 = 37° R.
Konradi	1823 = 36—39° R.
Sawenko	1827 = 37° R.
Hermann	1829 = 38° R.
Einbrodt	1842 = 37° R.
Abich	1843 = 36,3° R.
Zinin	1852 = 37,2—37,6° R.
Batalin	1856 = 36,5—36,8° R.

II. Quellen von Sheläsnowodsk.

Die Quellen von Sheläsnowodsk liegen am Fusse der Sheläsnogora, eines 2800 russ. Fuss hohen Trachytkegels, in einem Thale, welches von diesem Berge und den 4589 russ. Fuss hohen Beschtau gebildet wird.

Sie sind ausserordentlich zahlreich, indem man im Jahre 1856 bereits 24 Quellen kannte, deren Zahl sich leicht vermehren liesse, da es nach Batalin's Bemerkung, genügt, am Fusse der Sheläsnogora irgendwo zu graben um in geringer Tiefe auf Mineralwasser zu stossen.

Die Temperatur dieser Quellen schwankt zwischen 12° und 35° R. Ich habe im Jahre 1829 nur die Quellen No. 2, und No. 8 untersucht, von denen die ersten zum Baden die zweite zum Trinken benutzt wurde.

100 Cub.-Z. rheinl. Wasser gaben bei 28″ paris. Barometerstand und 10° R. folgende Gasmengen:

	No. 2.	No. 8.
Kohlensäure	32,756 Cub.-Z. rheinl.	71,25 Cub.-Z. rheinl.
Stickstoff	0,494 „ „	0,63 „ „
Sauerstoff	0,080 „ „	0,12 „ „
	33,330 Cub.-Z. rheinl.	72,00 Cub.-Z. rheinl.

1) *Quelle von Sheläsnowodsk No.* 2.

Dieselbe enthielt in 16 Unzen:

	Im Jahre 1829, nach meinen Versuchen	Im Jahre 1842, nach Fritzsche.
	Gran	Gran
Schwefels. Kali	0,3786	0,2293
Schwefels. Natron	8,5292	8,0980
Kohlens. Natron	1,5260	2,4744
Chlornatrium	2,5805	2,5928
Kohlens. Kalk	4,1011	4,6360
Kohlens. Magnesia	1,0153	1,1131
Kohlens. Eisenoxydul	0,0338	0,0388
Kieselerde	0,4224	0,4098
Feste Bestandtheile	18,5871	19,5922
Freie Kohlensäure	4,6980	4,5109

Temperatur 32,8° R. (Batalin).

2) *Quelle von Sheläsnowodsk No.* 8.

Dieselbe enthielt in 16 Unzen:

	Im Jahre 1829, nach meinen Versuchen.	Im Jahre 1842, nach Fritzsche.
	Gran	Gran
Schwefels. Kali	0,2166	0,1914
Schwefels. Natron	9,2452	8,7103
Kohlens. Natron	1,3647	0,5263
Chlornatrium	2,9791	2,7951
Kohlens. Kalk	6,2469	6,5140
Kohlens. Magnesia	1,1036	1,3094
Kohlens. Eisenoxydul	0,0829	0,0539
Kieselerde	0,2112	0,5608
Feste Bestandtheile	21,4502	20,6592
Freie Kohlensäure	10,2060	12,7474

Temperatur 12,7° R. (Batalin).

Aus dieser Vergleichung der Zusammensetzung des Wassers der Quellen von Sheläsnowodsk im Jahre 1829 und im Jahr 1842 ergiebt sich, dass die Schwankungen in der Mischung besonders das kohlensaure Natron betreffen.

Die Quelle No. 2 enthielt im Jahr 1829 0,948 Gran kohlens. Natron weniger als im Jahre 1842 und die Quelle No. 8 enthielt im Jahr 1829 0,843 Grau kohlens. Natron mehr als im Jahr 1842. Bei dem so geringen Gehalt dieser Quellen an kohlensaurem Natron, sind diese Schwankungen sehr bedeutend und können dieselben keineswegs als eine Folge fehlerhafter Bestimmungen betrachtet werden, da sie die Grenzen der gewöhnlichen Beobachtungsfehler bei weitem übersteigen.

III. Narsannquelle zu Kislowodsk.

Die berühmte Narsannquelle zu Kislowodsk liegt bereits in den Vorbergen des Kaukasus, in einem Thalkessel, dessen Bergwände aus Schichten von Kalkstein und Sandstein gebildet werden, die zur Formation der Kreide gehören.

Die Höhe des Spiegels der Narsannquelle über dem Meere wurde, wie folgt, angegeben:

Kupffer und Lenz	2600	russ. Fuss,
Moriz und Batalin	2700	„ „
nach meinen Messungen*)	2724	„ „
Abich	2931	„ „

Die Narsannquelle ist ausserordentlich wasserreich. Nach einer von Sabenko im Jahr 1827 ausgeführten Messung gab sie 108 Wedro, à 30 Pfd. russ., in der Minute, also gerade ebensoviel Wasser, als alle Quellen von Pâtigorsk zusammen genommen geben.

Die Temperatur der Quelle wurde, wie folgt, beobachtet:

Reineggs,	im Jahr 1784,	= 10° R.
Pallas,	„ „ 1792,	= 10° R.
Schwenson,	„ „ 1802,	= 10° R.
Haas,	„ „ 1810,	= 10° R.
Zehe,	„ „ 1817,	= 10° R.
Neljubin,	„ „ 1823,	= 10° R.
Konradi,	„ „ 1823,	= 10° R.
Hermann,	„ „ 1829,	= 11° R.

*) Die Spitze des Beschtau's = 4589′ als Basis.

Einbrodt,	im Jahr	1842,	= 11° R.
Abich,	„ „	1849,	= 11,2° R.
Batalin,	„ „	1856,	= 11° R.

Hierbei ist es sehr auffallend, dass bis zum Jahr 1829 alle Beobachter die Temperatur der Quelle bis zu 10° R. fanden, während vom Jahr 1829 an alle Beobachter darin übereinstimmen, dass diese Temperatur 11° R. betrage. Sollte sich die Temperatur der Quelle, die doch sonst so constant ist, dass weder die Hitze des Sommers noch die Kälte des Winters einen Einfluss auf dieselbe ausüben, im Jahr 1829 plötzlich um 1° verändert haben?

Die Narsannquelle ist ausserordentlich gasreich; sie wird fortwährend von Kohlensäure durchströmt, wodurch ihr Wasser das Ansehen einer kochenden Flüssigkeit erhält. In früherer Zeit hat die Narsannquelle einen weissen Kalksinter abgesetzt. Derselbe findet sich gegenwärtig etwas oberhalb der jetzigen Mündung der Quelle und enthält zahlreiche Abdrücke von Blättern, die einer Ulme anzugehören scheinen.

Gegenwärtig setzt die Quelle keinen Kalksinter mehr ab, sondern nur eine geringe Menge von Eisenocker. Der Herr Minister der Reichsdomänen, M. N. Murawjew, liess im Jahr 1856 etwas dieses Eisenockers sammeln und hatte die Güte, mir denselben, zusammen mit einer Anzahl von sorgfältig gefüllten Flaschen von Wasser der Narsannquelle zur Untersuchung übergeben zu lassen.

Dieser Eisenocker bestand aus:

Sand	9,05	Gran,
Kieselerde	6,75	„
Eisenoxyd	58,95	„
Phosphors. Thonerde	0,25	„
Phosphors. Kalk	0,50	„
Kohlens. Kalk	5,35	„
Kohlens. Magnesia	1,90	„
Wasser	17,25	„
Arseniksäure, Kupferoxyd	Spuren	
	100,00	Gran.

Das Wasser der Narsannquelle wurde schon oft untersucht, namentlich:

Im Jahr 1792 von Pallas und Lowitz,
" " 1802 " Schwenson,
" " 1823 " Neljubin,
" " 1829 " mir,
" " 1842 " Fritzsche,
" " 1856 " mir zum Zweitenmal.

Leider ist Grund vorhanden, die im Jahr 1792 und 1802 ausgeführten Analysen für nicht ganz richtig zu halten.

In Betreff der Analyse von Fritzsche bezieht sich Batalin auf das Buch von Drosdoff über die kaukasischen Mineralquellen, in dem aber diese Analyse ganz entstellt wiedergegeben worden ist. Um in dieser Beziehung Aufklärung zu erhalten, habe ich mich direct an meinen verehrten Freund Fritzsche gewandt. Derselbe hatte die Güte, mir seine, nachstehend mitgetheilte Original-Analyse zu schicken, wobei er bemerkte, dass er selbst gar nichts über seine Untersuchungen der kaukasichen Mineralquellen publicirt habe, und dass Alles, was darüber ins Publicum gedrungen sei, von einer Copie herrühre, welche dem Fürsten Woronzoff, ehemaligem Statthalter von Kaukasien, von Fritzsche's Berichte über diese Untersuchungen mitgetheilt worden sei.

Was meine Analysen der Narsannquelle anbelangt, so habe ich im Jahr 1829 ihren Gasgehalt an Ort und Stelle bestimmt.

Bei der im Jahr 1856 ausgeführten Analyse musste die Bestimmung der freien Kohlensäure unterlassen werden, da die Untersuchung mit Wasser ausgeführt wurde, das in Flaschen nach Moskau geschickt worden war.

Das Wasser der Narsannquelle hatte bei 10° R. ein spec. Gewicht von 1,0030.

100 Cub.-Z. rheinl. gaben bei 28" paris. Barom. und 10° R.:

Kohlensäure	151,213	Cub.-Z. rheinl.
Stickstoff	0,252	" "
Sauerstoff	0,050	" "
	151,315	Cub.-Z. rheinl.

Ausserdem gaben 16 Unzen Wasser der Narsannquelle:

	Im Jahr 1823. Neljubin.	Im Jahr 1829. Hermann.	Im Jahr 1842. Fritzsche.	Im Jahr 1856. Hermann.
	Gran	Gran	Gran	Gran
Schwefels. Kali	—	0,0921	0,2895	0,2089
Schwefels. Natron	4,867	4,4144	2,3048	5,6870
Chlornatrium	1,933	—	2,3976	—
Chlormagnesium	1,240	1,9812	—	2,1596
Schwefels. Magnesia	0,933	0,7126	2,8368	0,5875
Schwefels. Kalk	0,333	—	—	0,1482
Kohlens. Kalk	7,916	8,4172	9,3497	8,6284
Kohlens. Magnesia	0,140	0,3110	0,9643	0,1252
Kohlens. Manganoxydul	0,080	0,0491	Spnren	—
Kohlens. Eisenoxydul	0,133 *)	0,0268	0,0323	0,0378
Phosphors. Thonerde	—	0,0046	Spuren	Spuren
Kieselerde	0,133	0,1167	0,1941	0,0921
Feste Bestandtheile	17,971	16,2257	18,3191	17,6747
Freie Kohlensäure	17,280	21,8369	20,2354	Unbestimmt.

Von diesen Untersuchungen lassen sich nur meine zwei Analysen direct vergleichen, da die anderen nach abweichenden Principien berechnet wurden. Hiernach hatte im Jahr 1856 die Quantität von schwefels. Kali und schwefels. Natron merklich zugenommen. Ausserdem war zur Mischung des Wassers etwas schwefels. Kalk getreten Dagegen war das kohlens. Manganoxydul gänzlich aus der Quelle verschwunden. Dieses Verschwinden erfolgte in einer ganz regelmässigen Abnahme. Die Quelle enthielt nämlich:

im Jahr 1823 — 0,080 kohlens. Manganoxydul,
„ „ 1829 — 0,049 „ „
„ „ 1842 Spuren,
„ „ 1856 keine Spur.

Will man meine im Jahr 1829 und 1856 angestellten Analysen noch ausserdem mit den Analysen von Neljubin und Fritzsche vergleichen, so muss man die Basen und Säuren isolirt berechnen. Man erhält dann folgende Resultate:

*) Die Quantität des kohlensauren Eisenoxyduls in Neljubin's Analyse ist offenbar, in Folge fehlerhafter Bestimmung, zu hoch angegeben; dasselbe enthielt wahrscheinlich viel Magnesia.

	Neljubin. 1823.	Hermann. 1829.	Fritzsche. 1842.	Hermann. 1856.
	Gran	Gran	Gran	Gran
Kali	—	0,0495	0,1249	0,1129
Natron	3,1268	1,9343	2,2867	2,4957
Kalk	4,5945	4,7382	5,2638	4,9021
Magnesia	1,0438	1,3444	1,4238	1,1661
Kieselerde	0,1333	0,1167	0,1941	0,0921
Schwefelsäure	3,5448	2,9827	3,2834	3,7640
Chlor	2,0799	1,4591	1,4475	1,6026
Kohlens.Eisenoxydul	0,1333 (?)	0,0268	0,0323	0,0378
Kohlens. Manganoxydul	0,0830	0,0491	Spuren	—
Gebundene Kohlensäure	3,664	2,8398	4,5842	3,8524
Freie Kohlensäure	17,2800	31,8369	20,2354	Unbestimmt.

XVII.

Ueber die Nothwendigkeit des Lithions und des Fluorkaliums zur Fruchtbildung der Gerste.

Vom

Fürsten zu Salm-Horstmar.

Folgende, mit Sommergerste angestellte neue Vegetations-Versuche werden nachweisen, dass Lithion und Fluorkalium zur Fruchtbildung dieser Pflanze nothwendig sind in der Bodenmischung.

Um Wiederholungen zu vermeiden, muss ich vorausschicken, dass die nachstehenden Versuche alle in reinstem Bergkrystalle, dessen gröbliches Pulver zuvor mit Salzsäure ausgekocht, sorgfältigst gewaschen und dann im Platintiegel geglüht, angestellt wurden. Die Zusätze zu diesem Quarzboden werde ich in jedem Versuch angeben.

Versuch 1.

0,02 Grm. schwefelsaurer Kalk,
0,03 „ geglühter *drittel* phosphorsaurer Kalk,
0,001 „ drittel phosphorsaure Talkerde,

0,04 Grm. überbasisch phosphorsaures Eisenoxyd, welches *nach* der Wägung *geglüht* wurde,
0,05 „ kohlensaurer Kalk,
0,02 „ „ Talkerde (krystallisirt), dargestellt aus concentrirten Lösungen von schwefelsaurer Talkerde durch anderthalb kohlensaures Ammoniak und Ammoniak, Waschen mit dem Fällungsmittel, Auslaugen des Niederschlages mit *kaltem* Wasser, bis dasselbe durch Kochen sich nicht mehr trübt. Die Krystalle waren nun *frei* von Schwefelsäure und Ammoniak.
0,001 „ kohlensaures Manganoxydul,
0,001 „ künstlicher *reiner* Chlorfluor-Apatit nach dem Verfahren von Forchhammer dargestellt in Platin,
0,0001 „ Fluorcalcium,
0,0001 „ schwefelsaurer Baryt.

Diese Zusätze wurden innigst zusammengerieben in Achat, dann mit der Quarzmasse durchgemengt, darauf mit folgender Auflösung durchfeuchtet. — In 15 Grm. destillirtem Wasser wurden nämlich aufgelöst:

0,02 Grm. salpetersaures Kali,
0,003 „ „ Natron,
$\frac{1}{100}$ Milligrm. „ *Lithion,*
$\frac{1}{2}$ „ Chlornatrium,
$\frac{2}{10}$ „ Chlorkalium,
1 *Tropfen* von 20 Grm. Wasser, worin 1 Milligrm. schwefelsaures Kupferoxyd gelöst war,
1 „ von 20 Grm. Wasser, worin 1 Milligrm. kohlensaures Blei gelöst,
1 „ von 43 Grm. Wasser, worin 1 Milligrm. schwefelsaures Blei gelöst war,
1 „ von 20 Grm. Wasser, worin 1 Milligrm. kohlensaurer Baryt gelöst war.

Die obige Bodenmischung wurde *erst* mit der Hälfte dieser Flüssigkeit durchfeuchtet und durchmengt, dann in ein cylindrisches Töpfchen von filtrirtem weissen Wachs ohne Bodenöffnung gefüllt und nun etwas zusammengedrückt, dann die übrige Flüssigkeit darüber gegossen,

hierauf die gewaschenen 3 Gerstenkörner so eingelegt, dass die Spitzen etwas sichtbar blieben, darauf noch 3 Grm. destillirtes Wasser darüber getröpfelt. — Nachdem die Körner den Blattkeim zeigten, wurden 2 Körner entfernt.

Die Pflanze wuchs nun gut und als das *dritte Blatt* sich zu zeigen anfing, wurde erst zugesetzt

$\frac{1}{100}$ Milligrm. *Fluorkalium* in 3 Grm. Wasser,

(nämlich 1 Milligrm. wurde in 100 Tropfen Wasser gelöst und 1 *Tropfen* davon mit 3 Grm. Wasser verdünnt zugesetzt.)

Als sich das vierte Blatt zeigte, wurde die Pflanze begossen *mit drei Grammen* von 25 Grm. Wasser, in welchem aufgelöst waren

$\frac{1}{100}$ Milligrm. Fluorkalium,
$\frac{1}{100}$ „ salpetersaures Lithion,
$\frac{3}{10}$ „ Chlornatrium,
$\frac{2}{10}$ „ Chlorkalium.

Das vierte Blatt blieb *fadenförmig* und entfaltete sich *nicht*, obgleich die drei ersten Blätter dunkelgrün und gut entwickelt waren. Es erfolgte nun ein interessanter *Stillstand* im Wuchs dieser Pflanze, der 14 Tage dauerte und als endlich das fünfte Blatt sich *durch das vierte fadenförmige Blatt hindurch* Bahn brach, waren die beiden ersten Blätter im Absterben. — Von nun an schritt die Vegetation in der Halmbildung *normal* fort und eine kurze Aehre erschien und brachte *zwei vollständige* und *reife Körner*.

Da ich vor diesem Versuch schon mehrere Versuche mit dieser Gerste, *in gleicher Bodenmischung* wie in dem vorstehenden Versuch, *aber mit Ausschluss* von Lithion und Fluorkalium angestellt hatte, *ohne* damit eine Fruchtbildung zu erhalten; in dem hier vorliegenden Versuch dagegen Fruchtbildung erfolgt ist, so stellte ich folgende Versuche an, um auszumitteln, *ob beide* Zusätze oder nur einer von beiden der Grund der Fruchtbildung war.

Versuch 2.

In diesem Versuch *mit* $\frac{1}{100}$ Milligrm. *salpetersaurem Lithion* wurde Fluorkalium ganz weggelassen. Die Bodenmischung im Uebrigen wie bei Versuch 1.

Das Resultat war interessant, denn das Gerstenkorn trieb die beiden ersten Blätter ganz normal und kräftig, das *dritte* Blatt aber *fadenförmig* und *ohne* sich zu entfalten. Nachdem die beiden ersten Blätter an der Spitze abgestorben waren, erschien ein *neuer* kleinrer Trieb, der nur 3 Linien lang wurde, — *auswendig* dicht an der Basis des zweiten Blattes und nachdem dieser Trieb nach einigen Tagen schon abgestorben, folgte ihm ein zweiter noch kleinerer dicht daneben und diesem auch bald absterbenden endlich ein dritter höchst kleiner und hiermit *endigte* das Leben der Pflanze *ohne* Halm, *ohne* Frucht. — Die Wurzeln waren *nicht* krank, auch war beim Begiessen kein Fehler vorgegangen.

Es fehlte dem *Lithion* also entweder ein *nothwendiger* Gehülfe oder es ist ganz überflüssig.

Versuch 3.

Um die Frage zu entscheiden, ob das Lithion vielleicht ganz überflüssig war im ersten Versuch, das Fluorkalium vielmehr die Fruchtbildung bewirkt hatte, so wurde eine gleiche Bodenmischung genommen, aber *ohne* Lithion, und das $\frac{1}{100}$ Milligrm. *Fluorkalium* gleich *vor* Einlegung des Gerstenkorns dem Boden einverleibt.

Die Pflanze entwickelte sich normal und kräftig, brachte eine *längere* Aehre als die des ersten Versuchs, trug aber *keine* Frucht.

Als die Aehre sich entwickelt hatte, erschien beim ersten und zweiten Halmknoten ein *Nebentrieb*, darauf starb die Pflanze ab bis an den Nebentrieb des zweitens Knotens, darauf wuchs dieser Nebentrieb noch einige Zeit und nachdem er eine verkümmerte Aehre *ohne* Frucht gebracht, starb die ganze Pflanze.

Es scheint also, dass *sowohl Lithion als Fluorkalium* zur Fruchtbildung der Gerste specifisch nothwendig sind.

Versuch 4.

Um zu sehen, ob im Schema *des ersten Versuchs* der *Baryt*, das *Blei* und *Kupfer* nothwendig waren, wurden jetzt diese drei Stoffe weggelassen, im Uebrigen aber die Mi-

schung des ersten Versuchs beibehalten, das $\frac{1}{100}$ Milligrm. *Fluorkalium* aber, *vor Einlegung* des Gerstenkornes, in den Boden eingemengt nebst dem $\frac{1}{100}$ salpetersauren Lithion.

Diese Pflanze entwickelte sich kräftig, sie trug eine *kürzere Aehre* als die im dritten Versuch, brachte aber *keine* vollständige Frucht.

Es fand hier *keine* Bildung von Nebentrieben statt, und verglichen mit deren Erscheinen *beim dritten* Versuch scheint dieses Beachtung zu verdienen.

Es scheint also keinem Zweifel zu unterliegen, dass Lithion und Fluorkalium zwar specifisch zur Fruchtbildung der Gerste gehören, dass beide aber noch wenigstens Eines von den dreien im vierten Versuch weggelassenen Gliedern des Schema's gebrauchen, um die Fructification vollständig durchzuführen. Die dazu weiter nöthigen Versuche behalte ich mir noch vor.

Versuch 5.

Diesen Versuch theile ich hier nur mit, weil es die Landwirthe interessiren kann, etwas über die Wirkung des *Glimmers* auf die Fruchtbildung der Gerste zu erfahren und weil die Chemiker bisher kein Mittel kannten, um *Fluorkalium als solches* im Glimmer zu finden, oder das Fluor in diesem Sinne bei der Analyse zu vertheilen.

Es wurde in diesem Versuch *weggelassen* aus dem Schema des ersten Versuchs:

Lithion,
Fluorkalium,
Fluorcalcium,
Apatit,
Baryt,
Blei,
Kupfer und drittel phosphorsaure Talkerde,

aber zugesetzt 1 *Centigrm. Glimmer*, der nur oberflächlich in der Reibschale von Achat mit der Keule von Achat gerieben wurde, da man auf diese Weise Glimmer nicht zu Pulver zerreiben, sondern nur oberflächlich verletzen kann. — Demungeachtet fand die Wurzel Mittel sich aus diesem zweiaxigen Glimmer von grünlicher Farbe, — *nöthige* Stoffe

zu verschaffen, obgleich dieser Glimmer sich *sehr schwer* durch starke Fluorwasserstoffsäure zersetzen liess.

Die Vegetation der in dieser Mischung gewachsenen Gerste zeigte *im dritten Blatt* etwas abnorme Zeichen und das *vierte* Blatt erschien anfangs *fadenförmig*, worauf aber die Halmbildung normal erfolgte und *Frucht trug*, zwar *nur ein Korn*, aber ein sehr starkes Korn.

Der Standort und die Gefässe aus weissem Wachs waren bei vorstehenden Versuchen, wie bei allen früher von mir in diesem Journal mitgetheilten Vegetationsversuchen.

Die grosse Verbreitung *des Lithions und Fluorkaliums* scheint aus obigen Versuchen zu folgen, denn beide müssen hiernach nothwendig in allen Welttheilen in dem Boden enthalten sein, wo Gerste gebaut wird. — Diese Pflanze hat also hier eine indirecte Bodenanalyse geliefert, deren Umfang frappirt.

Als Beweise gegen die Zufälligkeit der Resultate vorstehender Versuche dürften die vielen Versuche mit dieser Pflanze dienen, welche ich in den früheren Jahrgängen dieses Journals mitgetheilt habe.

Den 4. September 1861.

XVIII.

Ueber die Methoden, welche vorgeschlagen sind, um die Verfälschung der Kuhmilch mit Wasser und die Abrahmung zu erkennen.

Von

C. H. v. Baumhauer.

Da die Hauptverfälschungen, denen die Milch unterliegt, in dem Entziehen des Rahmes und dem Zufügen von Wasser bestehen, so hat man gemeint, dass die Bestimmung des Rahmes mittelst des Cremometers oder Lac-

toskops in Verbindung mit der Bestimmung des specifischen Gewichts durch ein Aräometer genügend sei, um sich zu versichern, ob und in welchem Maasse, die Milch eine Verfälschung durch Entrahmung und Verdünnung mit Wasser erlitten habe.

Dass die Bestimmung des specifischen Gewichts der Milch allein wenig lehren kann, ungeachtet sie in einigen Ländern von Polizei wegen ausschliesslich gebraucht wird, ist klar, da die Milch eine Auflösung von Stoffen ist, die zum Theil schwerer als Wasser sind, in welcher Auflösung die Rahmkügelchen von geringerem specifischen Gewicht als Wasser suspendirt sind, woraus folgt, dass eine entrahmte und mit Wasser verdünnte Milch dasselbe specifische Gewicht haben kann, wie eine an Rahm reiche und nicht mit Wasser verfälschte Milch.

Ich habe folgende Fragen zu beantworten gesucht:

1) Ist das Aräometer geeignet, um mit befriedigender Genauigkeit das specifische Gewicht der Milch zu bestimmen?

2) Giebt das specifische Gewicht von entrahmter Milch die Menge der in der Milch gelösten Stoffe richtig an?

3) Geben das Cremometer und das Lactoskop mit Sicherheit die Menge der in der Milch suspendirten Fettkügelchen an?

I. Bei Besprechung der ersten Frage haben wir natürlich Aräometer von unveränderlichem Gewicht im Auge.

Wir haben bereits oben gesehen, dass dieselben ohne gleichzeitige Bestimmung des Rahmgehaltes über die Beschaffenheit von Rahm enthaltender Milch nicht viel lehren können. Es entsteht aber die Frage, ob nicht andere Gründe bestehen, welche die Anwendung der Aräometer bei Milch minder empfehlenswerth machen.

Zuerst ist der Ausdehnungscoëfficient der Milch unbekannt; auf die Tafeln, die Einige darüber zufolge Versuchen angefertigt haben, kann man wenig Werth legen, da, wie wir später sehen werden, das Verhältniss zwischen den aufgelösten Stoffen sehr verschieden ist. Man ist daher genöthigt, beim Gebrauch der Aräometer die Milch stets bei derselben Temperatur zu untersuchen.

Es ist noch ein anderer Grund, wodurch die Angaben des Aräometers bei Milch, namentlich wenn man nicht mit der grössten Sorgfalt zu Werke geht, sehr unrichtig ausfallen können. Wenn man das Aräometer in eine Flüssigkeit senkt und los lässt, so taucht es in die Flüssigkeit zu einer grösseren Tiefe ein, als die, worauf es nach einigen Schwankungen stehen bleibt, und wobei die Ablesung geschieht. Die Tiefe ist um so grösser, je weiter der Abstand, in dem man es losgelassen hat, vom Gleichgewichtspunkte entfernt liegt. Da nun die Milch eine zähe Flüssigkeit ist, so ist natürlich, dass eine ziemlich ansehnliche Menge von Milch an dem Aräometerstiel kleben bleibt, welche das Gewicht des Aräometers sehr veränderlich macht. Die von mir dieserhalb genommenen Proben haben bewiesen, dass dadurch sehr ansehnliche Fehler begangen werden können, so gross selbst, dass sie damit gleichkommen, ob man 5 p.C. Wasser der Milch zufügt oder nicht. Es ist ausserdem einleuchtend, dass diese Fehler um so grösser sind, je kleiner das Volumen des Aräometers ist im Vergleich zum Durchmesser seines Stieles; so dass sie bei dem kleinen Galactometer von A. Chevallier, das von A. Chevallier und O. Reveil*) so hoch gepriesen wird, viel bedeutender sein müssen, als bei den mehr allgemein gebräuchlichen grösseren Milchwägern.

Von allen Milchsorten, welche ich untersucht habe, ist das specifische Gewicht stets bei 15° C. bestimmt worden, sowohl von der Milch mit Rahmgehalt, als nachdem sie davon befreit war**), mittelst eines von dem Herrn Geissler verfertigten Milchwägers, von dem bei einem cubischen Inhalt von ungefähr 50 C.C. der Stiel einen Durchmesser von höchstens drei Millimeter hatte, während die Grade in $\frac{1}{10}$ getheilt waren. Es ist bekannt, dass der Milchwäger so eingetheilt ist, dass der Grad 15 reine Milch andeutet, während jeder Grad unter 15 anzeigen

*) *Notice sur le lait. Paris 1856.*

**) Um entrahmte Milch zu erhalten, giesse man die Milch in einen Scheidetrichter, lasse sie darin 24 Stunden ruhig stehen und lasse die unterstehende Milch hernach in einem dünnen Strahl ablaufen.

soll, dass auf das Fass Milch von 30 Kannen 2 Kannen Wasser zugesetzt sind; so dass Milch von 10 Graden aus 20 Kannen reiner Milch und 10 Kannen Wasser bestehen oder 33,3 p.C. Wasser enthalten sollte. Der Grad 15 meines Aräometers kam überein mit dem spec. Gew. von 1,0314. Ausserdem habe ich gleichzeitig das spec. Gew. bei 15° durch das Galactometer von Chevallier bestimmt, wie es von dem Mechanikus Salleron zu Paris angefertigt wird. Um den Werth der Ablesungen auf diesen Instrumenten kennen zu lernen, habe ich das spec. Gew. von reiner und von entrahmter Milch mit grosser Genauigkeit vermittelst einer Glasbirne oder vielmehr eines doppelten Kegels bestimmt, wiederum bei der Temperatur von 15° C. Der Grund, wesshalb ich der Birnenform die eines doppelten Kegels vorgezogen habe, welcher oben mit einem Glashaken versehen ist, liegt wieder in der Zähigkeit der Milch. Die Birne nämlich sinkt sehr bereitwillig in der Milch nach unten, steigt darin aber sehr schwierig auf, namentlich wenn die Wage beinahe im Gleichgewicht ist; die obere nahezu kugelförmige Fläche der Birne kann nur äusserst schwierig die über ihr stehende Milchsäule zur Seite drängen. Der hohle mit Quecksilber belastete Doppelkegel, welchen ich gebraucht habe, wog in der Luft 55,676 Grm., in Wasser von 15° C. 2,608 Grm. und in guten Milchsorten ungefähr $\frac{3}{4}$ Grm., und wurde durch ein Haar an der Wage befestigt. Es ist klar, dass man nur durch eine sehr grosse Birne, die in der Flüssigkeit, welche man untersuchen will, sehr wenig wiegt, eine grosse Genauigkeit erzielen kann. Die Genauigkeit, welche ich durch den von mir gebrauchten Kegel erreicht habe, ist $\frac{1}{100000}$, da jedes Hunderttausendtel gleichkommt 0,53 Milligrm. bei der Wägung. Obgleich die Bestimmungen mit sehr viel Sorgfalt ausgeführt wurden, so dass, wenn das Aräometer ein wenig zu tief in die Flüssigkeit gesunken und dadurch ein Theil des Stiels befeuchtet war, derselbe wieder herausgenommen wurde und nach dem Abtrocknen des Stieles das Aräometer so tief eingetaucht wurde, als ungefähr der Stand des Gleichgewichts sein musste, so fand ich doch ziemlich ansehn-

liche Verschiedenheiten zwischen den Graden des Milchwägers und noch grössere zwischen denen des Galactometers und dem durch die Birne gefundenen spec. Gew. Bei der rahmhaltigen Milch ist noch ein Grund vorhanden, wodurch sowohl die Bestimmung mit dem Aräometer als mit der Birne ungenau ausfallen müssen. Milch ist eine specifisch schwerere Flüssigkeit als Wasser, worin specifisch leichtere Kügelchen schweben, die sich langsam nach oben zu bewegen trachten. Wir haben hier wiewohl in geringerem Grade denselben Fall, wie wenn in einer Flüssigkeit viele Luftbläschen schweben, die sich an die Oberfläche des eingetauchten Gegenstandes anlegen und dadurch die Bestimmung des eigenthümlichen Gewichts verkehrt ausfallen lassen. Wir werden hernach sehen, dass dieser Fehler bei Milch, die viel geschüttelt worden ist, viel grösser werden muss.

II. Dass das spec. Gew., selbst mit der grössten Genauigkeit durch den Doppelkegel bestimmt, in keinem Verhältnisse stehen kann zu den nicht flüchtigen Bestandtheilen der Milch in ihrem rahmhaltigen Zustande ist selbstredend, es hat sich aber aus meinen Versuchen ergeben, dass es auch in keinem bestimmten Verhältnisse zu den in der entrahmten Milch *aufgelösten* Bestandtheilen steht; der Grund davon ist der, dass das Verhältniss zwischen dem Milchzucker-, Käsestoff-, Extractivstoff- und Salzgehalt in den verschiedenen Milchsorten nicht dasselbe ist. Und da jeder dieser Stoffe in verschiedenem Maasse das spec. Gew. erhöht, so muss auch die Auflösung eines verschiedenen Gemenges dieser Stoffe ein verschiedenes spec. Gew. haben.

III. Geben das Cremometer und Lactoskop mit Sicherheit die Menge der in der Milch suspendirten Stoffe an?

Wenn Milch einige Zeit steht, so setzt sich an ihrer Oberfläche eine Lage Rahm ab, die allmählich zunimmt, anfangs stärker, später immer weniger, so dass die Dicke der Schicht sich nach 24 Stunden nicht merklich mehr vermehrt. Das Cremometer dient nun dazu, um die Dicke dieser Schicht im Vergleich zu der Menge der angewandten Milch zu bestimmen. Die Cremometer, welche

zu meinen Versuchen dienten, waren Reagirröhrchen von über 30 Centim. Länge, ungefähr 1½ Centim. Mittellinie und etwa 50 C.C. Inhalt, deren oberste 10 C.C. in ¼ C.C. eingetheilt waren, während die Eintheilungen selbst zwei Millimeter betrugen und man daher bequem ¼ Volumproc. ablesen konnte. Sie wurden mit Milch von 15° C. gefüllt und 24 Stunden nachher abgelesen.

Bei der Untersuchung von mehr als zweihundert verschiedenen Milchsorten, wobei die Bestimmung des Rahmgehaltes sowohl durch das Cremometer als die Fettbestimmung durch Ausziehen des festen Rückstandes der Milch durch Aether geschehen ist, hat sich ergeben, dass freilich sehr wenig Verband zwischen den nach diesen zwei Bestimmungen erhaltenen Resultaten besteht. Was ist der Grund hiervon? Ich muss zuvor bemerken, dass die von mir untersuchten Milchsorten aus den verschiedensten Gegenden von Niederland stammten, so dass einige ziemlich grosse Reisen, es sei per Wagen oder per Schiff gemacht hatten, und also geraume Zeit einer zitternden oder schüttelnden Bewegung ausgesetzt waren. Die Milch habe ich stets in gut gefüllten Weinflaschen und Bierkrügen empfangen, die mit einem Kork und darüber mit Blase oder Lack verschlossen waren.

Bevor wir jedoch weiter gehen, ist es nöthig, einen Augenblick bei der Butterbereitung zu verweilen und einen Irrthum zu heben, der allgemein über den Chemismus der bei dieser Operation stattfindet, verbreitet ist.

Bei den meisten Landbauern besteht die Meinung, dass allein aus saurer Milch die Butter abgeschieden werden könne, in der Wissenschaft hingegen weiss man, dass man auch aus süsser Milch Butter bereiten kann. Aber man meint, dass bei dem Buttern durch das Schütteln mit Luft die Milch sauer wird und die gebildete Milchsäure die Umhüllungshäutchen der Milchkügelchen auflöst und der auf diese Weise von seiner Hülle befreite Inhalt zu Butter zusammenfliessen kann.

Die folgenden Versuche geben einen augenscheinlichen Beweis, dass diese Anschauungsweise unrichtig ist,

Die zur Untersuchung verwendete Milch wurde auf einer Weide in der Nähe von Amsterdam halb fünf Uhr Morgens gemolken, mit der Vorsicht, dass der Eimer dicht unter das Euter der Kuh gehalten wurde, um das Schäumen zu verhüten; die Milch wurde in zwei Eimern in das Laboratorium gebracht und so wenig wie möglich einer Erschütterung ausgesetzt. Die Milch reagirte neutral, wenigstens in den ersten Secunden, während denen sie mit dem Reagenspapiere in Berührung war; später wurde die Reaction sauer*). In einige Zwei-Liter-Flaschen wurde in jede eine Kanne Milch gethan. In eine der Flaschen wurden einige Tropfen Milchsäure gegeben, so dass die Milch sogleich sauer reagirte. Bei einer zweiten Flasche wurde nichts zugefügt. Bei einer dritten einige Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Kali, so dass die Reaction sehr schwach alkalisch war, nach kurzer Zeit aber auch sauer wurde; nach dem Buttern war die Reaction sogleich neutral. Zu einer vierten Flasche wurde eine viel grössere Menge kohlensaures Kali gethan, so dass die Reaction auch nach dem Abscheiden der Butter noch alkalisch war. Die Temperatur der Milch war 21° C. Diese vier Flaschen wurden von vier Personen, alle gleich stark, eine Minute lang geschüttelt und darauf niedergesetzt. Auf den Wänden aller vier Flaschen zeigten sich Körnchen, ein Beweis, dass die Butter sich abzusetzen begann. Die Körnchen zeigten sich, unter dem Mikroskop besehen, als grosse ovale und maulbeerförmig oder unregelmässig geformte Fetttropfen, die beim Drücken zwischen zwei Glasplatten sich ausbreiten liessen. Die Flaschen wurden von Neuem während einer Minute geschüttelt. Die Körner, welche sich an den Wänden der Flaschen zeigten, hatten in allen vier Flaschen gleichviel zugenommen, was auch ferner noch geschah, als die Flaschen aufs Neue geschüttelt

*) Ich glaube, dass bei der Prüfung der Milch auf ihre Reaction mit Reagenspapier vornehmlich beachtet werden muss, wie sie in den ersten Secunden reagirt, da man weiss, dass Milch, dünn an der Luft ausgebreitet, schnell sauer wird. Ich glaube, dass diesem Umstande die grossen Verschiedenheiten in den Angaben über die Reaction der Milch zuzuschreiben sind.

wurden. Nach der zehnten Minute zeigten sich bereits grosse Körner und in allen vier Flaschen waren nach der achtzehnten Minute schöne gelbe erbsengrosse Butterklumpen abgeschieden; die Milch war gut ausgebuttert; wie schon gesagt, reagirte die Milch aus der dritten Flasche nach dieser Operation neutral, die aus der vierten noch alkalisch. Nicht der mindeste Unterschied war unter der erhaltenen Butter wahrzunehmen; unter dem Mikroskope zeigte sie sich vollkommen gleich den in der ersten Minute abgeschiedenen Körnern. In der entbutterten Milch zeigten sich noch in grosser Menge die sehr kleinen Milchkügelchen; die grösseren Milchkügelchen waren sehr ansehnlich vermindert. Ich glaube, dass diese leicht von Jedem zu wiederholende Probe beweist, dass an ein Auflösen der Umhüllungen durch gebildete Milchsäure nicht zu denken ist und die Behauptung, dass die Milchkügelchen mit einer Haut umhüllt seien, mit diesen Versuchen im Wiederspruche steht.

Ob indessen die grösseren Kügelchen und die sehr kleinen Milchkörperchen von derselben Art sind, will ich nicht entscheiden, und es kann sehr wohl sein, dass der Caseïngehalt, welchen Mulder*) in den Milchkügelchen fand, die nach der Vermischung der Milch mit Kochsalz, Filtration und Auswaschung mit Kochsalzlösung auf dem Filter zurückblieben, den kleinen Milchkörperchen zugeschrieben werden muss, die von ganz anderer Art sein können als die grossen Milchkügelchen. Die Vorstellung, welche ich mir von dem Processe der Butterbereitung mache, ist folgende. Durch das starke Schütteln werden die Milchkügelchen mit einiger Kraft gegen einander gestossen und bleiben, wenn die Temperatur der Milch die richtige ist, an einander haften, wodurch die Fettklümpchen entstehen, welche die so gesuchte *gelbe* Butter bilden. Ist die Milch zu kalt, so weiss jeder Bauer, dass er stundenlang buttern kann, ohne dass Butter abgeschieden wird, er giesst desshalb etwas warmes Wasser zu der Milch oder zu dem abgeschöpften Rahm. Die Milchkügel-

*) Physiol. Scheikund. p. 1267.

chen sind dann zu hart, selbst krystallinisch, so dass kein Zusammenkleben möglich ist. Und was geschieht, wenn die Milch zu warm ist, wie es wohl im Sommer vorkommt oder auch im Winter oftmals durch das Zugiessen von zu viel warmem Wasser. Die Butter ist verbrannt, wie der Bauer sagt; es entstehen kleine Körnchen, die Butter will zu Klumpen werden und wird zu einer undurchscheinenden weissen sehr weichen Masse, die auch durch Blosstellen an die Kälte wohl härter aber nicht gelb und durchscheinend wird. Was ist hier geschehen? Durch die Wärme ist das Fett geschmolzen; die Fetttröpfchen vereinigen sich wohl zu grösseren, aber grosse Klumpen können nicht gebildet werden, weil nun durch das Buttern eine Emulsion entsteht. Die Butterbereitung misslingt den Bauern häufig, und sie schreiben das Ungemach allerlei fremden Ursachen zu; der Gebrauch des Thermometers würde sie davon befreien. Die Temperatur, bei der eine gute Butter erhalten wird, ist zwischen engen Grenzen eingeschlossen; sie liegt, wie sich mir aus wiederholten auch mit Buttermaschinen angestellten Versuchen ergeben hat, zwischen 20 und 22° C.

In zwei andere Flaschen habe ich Milch gethan und in die eine so viel schwefelsaures Natron, in die andere so viel Kochsalz gebracht, dass nach kurzem Schütteln noch ein wenig Salz ungelöst blieb und darauf die stark abgekühlte Milch wieder auf 21° C. erwärmt. Beim Schütteln dieser Milch unter Beobachtung der bestimmten Zeit ergab es sich, dass auch dieser Zusatz keinen merkbaren Einfluss auf die Butterabscheidung hat.

Eine letzte Probe wird es noch recht deutlich zeigen, dass die Ablesungen auf dem Cremometer, sobald die Milch geschüttelt ist, durchaus nichts lehren können, und also namentlich in grossen Städten, wo die Milch oft Stunden weit auf stark stossenden Karren herbeigebracht wird, nicht anwendbar ist.

Von derselben Milch wurde ein Cremometer gefüllt, ein zweites mit während einer Minute geschüttelter Milch, und so noch mehrere, jedes mit einer Minute länger geschüttelter Milch. In den Cremometern, die mit mehreren

Minuten lang geschüttelter Milch gefüllt waren, entstand schon nach wenigen Augenblicken eine sich glatt abscheidende Rahmschicht, die 1 bis 2 Volumprocente betrug; am folgenden Tage war unter der ersten eine zweite im Ansehen sehr verschiedene Schicht abgesetzt, während bei der 10 und mehr als 10 Minuten lang geschüttelten Milch sogleich beim Uebergiessen Klumpen mitgingen, die obenschwimmend in dem einen Cremometer 3 bis 4 in einem anderen 10 bis 12 Volumprocente einnahmen. In allen Cremometern entstand noch eine zweite Rahmlage beim Stillstehen, die in dem am längsten geschüttelten Milch am geringsten war. Die Ablesungen waren natürlich sehr auseinanderlaufend; während die nicht geschüttelte Milch 8½ zeigte, waren die anderen Ablesungen zwischen 6 und 10 gelegen.

Obgleich ich nicht ebenso, wie für das Cremometer, auch für das Lactoskop durch Zahlen beweisen kann, dass für geschüttelte Milch diess Instrument keine Dienste leistet, so glaube ich doch, dass einem Jeden, der das Lactoskop kennt, deutlich sein wird, dass dieselben Gründe, die die Angaben des Cremometers unrichtig machen, auch bei dem Lactoskop von Einfluss sind.

Aus dem Mitgetheilten geht meines Erachtens deutlich hervor, dass es unmöglich ist, durch die Bestimmung des spec. Gew. der Milch und durch die Bestimmung des Rahmgehaltes mittelst des Cremometers oder Lactoskops mit einiger Sicherheit über den Grad der Verfälschung, sei es durch Entrahmung oder Wasserzusatz, zu urtheilen. Solche Bestimmungen können höchstens dienen, um eine Wasserzufügung von 10, 20, 30, 40 p.C. und eine ansehnliche Entrahmung zu constatiren, und selbst in einigen Fällen, wenn, wie z. B. in Amsterdam, das zur Verfälschung gebrauchte Wasser *brak*, anders gesagt, verdünntes Seewasser ist, wird die specifische Gewichtsbestimmung uns noch weniger lehren können.

Eine vollständige Milchanalyse auszuführen zur Constatirung von Milchverfälschungen, hat man mit Recht Anstand genommen, weil diese Analysen, wenn sie einigen Nutzen haben sollen, in grosser Zahl geschehen müssen,

und jede einzelne viel Arbeit und Zeit erfordert. Aus diesem Grunde sind einige Chemiker von dem Gedanken ausgegangen, dass es genug sei, einen der Bestandtheile von der Milch schnell und genügend sicher zu bestimmen und daraus das Maass der Milchverfälschung abzuleiten. So verfertigte Marchand ein Lactobutyrometer, worin ein bestimmtes Volumen Milch mit dem gleichen Volumen Aether nach Zufügung einer Spur Sodalauge geschüttelt wird, darauf ein gleiches Volumen Alkohol zugefügt und aufs Neue geschüttelt und ein wenig erwärmt wird. Die in dem Gemenge ganz unlösliche Butter sollte sich oben abscheiden und auf der eingetheilten Röhre abgelesen werden können.

Reveil und Chevallier gehen von der Idee aus, dass der Milchzuckergehalt in der Milch ziemlich constant ist; sie erhitzen daher die Milch zum Kochen, fügen nach dem Vorgange von C. Struckmann (Chem. Centralbl. 1855. p. 695) ein paar Tropfen Essigsäure dazu, filtriren und erhalten nach ihrer Versicherung eine wasserhelle Auflösung, in der sie den Milchzucker bestimmen nach der Methode von Barreswil. Ich muss jedoch bemerken, dass, so wiederholt ich auch diese Probe anstellte, es mir niemals geglückt ist, wie ich die Probe auch anstellte, und die Menge und die Art der Säure (Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Weinsteinsäure) veränderte, eine wasserhelle Auflösung zu erhalten. Sie war meist stark trübe; in den besten Proben stets noch opalisirend, so dass sie für die Zuckerbestimmung mit Kupferlösung oder für den Polarisationsapparat nicht geschickt war.

L. Lade*) will den Käsestoffgehalt durch eine titrirte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bestimmt haben, und E. Monier**) durch eine titrirte Chamäleonauflösung.

Doch fragen wir einerseits: ist es möglich, und andererseits: ist es zweckmässig, aus der Bestimmung eines

*) Schweiz. Zeitschrift für Pharmacie; aufgenommen im Polyt. Centralbl. 1852. 2. Abth.

**) *Compt. rend. t. XLVI, p. 256*; dies. Journ. LXXIII, 478.

Bestandtheiles der Milch auf die Veränderungen zu schliessen, welche mit der Milch vorgenommen sind.

Dass der Buttergehalt in der Milch selbst von derselben Kuh sehr variirt, ist von allen Untersuchern gefunden und dasselbe wiewohl im minderen Maasse gilt von den aufgelösten Stoffen. Das Verhältniss zwischen Milchzucker und Käsestoffgehalt in den verschiedenen Milchsorten läuft stark auseinander, wie aus unseren Versuchen hervorgegangen; also nicht auf die Bestimmung eines Hauptbestandtheiles, sondern einiger Hauptbestandtheile der Milch muss das Urtheil des Milchprüfers gebaut werden.

Ist die Bestimmung nur eines Hauptbestandtheiles zweckmässig? Unterstellen wir, dass die Zuckerbestimmung bei der Begutachtung als Regel angenommen wird. Der Milchverfälscher würde es alsbald in Erfahrung bringen und in dem Zufügen von etwas Milchzucker oder selbst etwas Zuckersyrup das Mittel finden, eine ansehnliche Verfälschung mit Wasser zu verbergen. Ein Fall dieser Art kam mir im Laufe meiner Untersuchung vor. Ich liess durch den Amanuensis bei einigen Milchhändlern Milch holen, um sie zu untersuchen; einer dieser, der ihn möglicherweise vom Ansehen als zum Laboratorium gehörig kannte, gab ihm aus einem der in dem Laden stehenden Fässer Milch und fügte darauf, wahrscheinlich aus Angst, dass die verlangte Milch untersucht werden sollte, noch einen grossen Zug aus einer besonders stehenden Kanne bei. Er hatte, wie sich aus der Untersuchung ergab, zu einer mit Wasser verdünnten und wahrscheinlich grösstentheils entrahmten Milch eine so grosse Menge Rahm gefügt, dass diese Milch die beste Milchsorte an Rahmgehalt noch weit übertraf.

Aus denselben Gründen muss ich auch der Bestimmung der festen Stoffe in Milch, welche von einigen Untersuchern als das sicherste Mittel, um ihre Verfälschung mit Wasser zu entdecken, angesehen wird, ausschliesslich angewandt, widersprechen, obschon ich sie bei gleichzeitiger Bestimmung des Fettgehaltes und in zweifelhaften

Fällen des Milchzucker- oder Käsegehaltes als die einzig sichere Probe auf Abrahmung oder Verfälschung der Milch mit Wasser betrachte.

XIX.

Methode zur Bestimmung der in der Milch vorkommenden festen Stoffe.

Von

E. H. v. Baumhauer.

Die Bestimmung der in der Milch vorkommenden festen Bestandtheile ist bisher mit vielen Schwierigkeiten und grossem Zeitverlust verbunden gewesen, so dass es nicht möglich war, eine grosse Anzahl solcher Bestimmungen in kurzer Zeit mit der nöthigen Genauigkeit auszuführen. Ich glaube, dass die von mir bei der Untersuchung einer grossen Menge von Milchsorten befolgte Methode diesen Uebelständen grösstentheils abhilft. Es ist bekannt, dass sich die Milch beim Abdampfen, selbst auf dem Wasserbade, mit einer sehr zähen Haut bedeckt, welche aus mit Fett durchzogenem Käsestoff besteht und die fernere Verdampfung hindert. Nimmt man die Haut hinweg, so entsteht sogleich eine andere u. s. f. Hat man durch beständiges Umrühren und Zertheilen der Häute endlich die Milch scheinbar vom Wasser befreit, so ist der Rückstand noch entfernt nicht wasserfrei, er muss nun bei einer 100° C. übersteigenden Temperatur getrocknet werden.

Die meisten Untersucher rathen hierfür die Temperatur von 105° C. an. Will man jedoch das Trocknen bei dieser Temperatur so lange fortsetzen, bis zwei in Zwischenräumen von einer Stunde angestellte Wägungen keinen Verlust mehr anzeigen, so findet man, dass der Rückstand sehr bald, namentlich an den Rändern, dunkel-

braun gefärbt wird, und es kaum möglich ist, zwei übereinstimmende Wägungen zu erhalten, indem die gebildete braune Substanz in hohem Grade hygroskopisch ist. Zieht man den Rückstand mit Wasser aus, so erhält man eine braune Auflösung. Das Gewicht der auf diese Weise erhaltenen Masse drückt daher nicht die Summe der in der Milch anwesenden festen Stoffe aus Die durch Haidlen angegebene Methode, der Milch, die abgedampft werden soll, $\frac{1}{6}$ ihres Gewichtes an bei 100° C. getrocknetem Gyps beizufügen, hebt das genannte Uebel nicht vollständig. Ausserdem giebt diese Methode leicht Veranlassung zu grossen Fehlern, sowohl wenn man nicht ganz reinen Gyps anwendet, als wenn man ihn nicht mit grosser Sorgfalt trocknet. Trocknet man den Gyps bei einer zu hohen Temperater, so verändert er sich in Anhydrit und nimmt später bei der Berührung mit der Milch wieder Krystallwasser auf. Aus diesem Grunde hat Wicke den Gebrauch von schwefelsaurem Baryt angerathen. Durch C. Brunner*) ist statt jener beiden Stoffe grobes Holzkohlenpulver anempfohlen, doch muss ich mich bestimmt gegen den Gebrauch desselben erklären, da die Kohle, wie bekannt, nicht als indifferent gegenüber den organischen Materien angesehen werden kann. Der beste und indifferenteste Stoff, um ihn der Milch zur besseren Verdampfung beizufügen, ist sicher reiner mit Salzsäure ausgezogener Sand, wie ihn Otto**) angewandt hat.

Nachdem ich mich durch viele Proben überzeugt hatte, dass die Bestimmung der festen Milchbestandtheile auf eine dieser Weisen, sowohl was die Sicherheit angeht, viel zu wünschen übrig lässt, als auch zu viel Arbeit verursacht, um je bei der Bestimmung vieler Hunderte von Milchsorten gebraucht zu werden, war ich darauf bedacht, eine ganz indifferente poröse Masse zu nehmen, die eine bestimmte nicht zu kleine Menge von Milch aufsaugen könne, ohne etwas davon abtropfen zu lassen; diese poröse Masse erst bei einer niedrigen und später bei einer

---

*) Polyt. Journ. 147, p. 132.

**) Liebig's Ann. April 1857, p. 66.

100° C. etwas übersteigenden Temperatur einem trocknen Luftstrom auszusetzen, und auf diese Weise, wo die Milch so sehr vertheilt sein würde, dass keine Bildung von Häuten stattfinden konnte, welche nach der Trocknung das Durchströmen der Luft durch die poröse Masse verhinderten, aus der Gewichtszunahme der porösen Masse die Summe der festen Bestandtheile zu bestimmen. Vieles wurde vergeblich versucht. Gegossener und festgewordener Gyps nimmt beinahe keine Milch auf, ebensowenig, wenn man darin vor dem Giessen Bimstein vertheilt. Bimstein ist zu lose, um davon Stücke zu machen, die bei der Behandlung und Trocknung kein Pulver loslassen. Verschiedene Sandsteine sind von mir für diesen Zweck untersucht, keiner war porös genug, so dass ich dickwandige Töpfchen von poröser Ziegelmasse brennen liess. Doch waren auch diese nicht porös genug, so dass der Rahm der Milch grösstentheils auf der Oberfläche blieb und bei der Trocknung eine für die Luft undurchdringbare Schicht bildete.

Wie es meistens geht, fand sich auch hier das einfachste zuletzt. Gut mit Salzsäure ausgezogener und später geglühter Sand, in einem getrockneten Papierfilter befindlich, welches nicht durch einen Trichter unterstützt, sondern frei hängend gehalten wurde, so dass die ganze Oberfläche des Papieres der Luft blosgestellt war, gab die indifferenteste und poröseste Masse, die man finden konnte. Die wenigen Schwierigkeiten, die sich dabei ergaben, liessen sich leicht beseitigen, und ich bin überzeugt, dass die Methode, welche ich nun für die Milchanalyse mittheile, eine sehr ausgebreitete Anwendung in der Chemie und namentlich in der physiologischen Chemie finden wird, wo man stets mit Schwierigkeiten allerlei Art zu kämpfen hat, sobald es das Austrocknen von Auflösungen thierischer und pflanzlicher Substanzen gilt; man denke nur an die Blut-, Galle-, Urin-Analysen etc.

Der Sand, welchen man braucht, muss schöner weisser Sand sein; besser wäre es noch, Pulver von farblosem Quarz zu nehmen. Der Sand wird mit Salzsäure digerirt und darauf mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis

dieses nicht mehr auf Salzsäure reagirt. Man nimmt diese Operationen in sehr grossem Maasstabe vor. Der Sand wird, nachdem er getrocknet ist, in einem bedeckten Tiegel geglüht und glühend von einer Höhe durch die Luft auf einen reinen Stein ausgeschüttet, damit die beim Glühen verkohlten organischen Stoffe verbrennen. Dieser Sand wird noch warm in gut schliessende vorher erwärmte Flaschen gefüllt und so aufbewahrt.

Das in Scheiben von 10 bis 12 Centim. Durchmesser geschnittene Filtrirpapier wird gleichfalls mit Salzsäure und hernach mit destillirtem Wasser ausgewaschen, im trocknen Luftstrom zuletzt bei 110° C. getrocknet und in weithalsigen Flaschen mit Kautschukkappen aufgehoben.

In eine runde Kupferplatte, welche auf drei Füssen von 10 Centim. Länge steht, sind in einigem Abstande von einander 10, 20, 30 oder mehr runde Oeffnungen eingeschnitten, die einen Durchmesser von 5 Centim. haben. In die Oeffnungen werden aus einem massiven Glasstab verfertigte Ringe gehängt, die einen mittleren Durchmesser von 4 Centim. haben, während der Durchmesser der Glasstäbe 3 Mm. ist. An diesen Ringen sind drei Glashäkchen festgeblasen, die aufwärts gebogen auf der kupfernen Platte hängen. In jeden Ring wird ein auf gewohnte Weise vierfach zusammengefaltetes Filter gebracht und mit Sand bis auf ½ Centim. Abstand vom Rande gefüllt, welches in wenigen Augenblicken hergerichtet ist. Bei jeder Oeffnung ist in die Kupferplatte eine Nummer eingeschlagen. In der Mitte der Platte befindet sich ein hölzerner Knopf, an dem die mit Sandfiltern besetzte Platte mit einer Hand aufgehoben werden kann, ausserdem ist darin noch ein kleines Loch zur Aufnahme des Thermometers. Mit der Grösse der Kupferplatte (die wir den Träger nennen wollen) übereinkommend, lasse man sich noch verfertigen, ein kupfernes Bad mit doppelter Wand, wozwischen Oel erwärmt wird, und worein der mit Filtern gefüllte Träger passt. Der Deckel des Oelbades ist genau eingepasst und in der Mitte mit einer mit Holz eingefassten Röhre versehen, die nahe darüber in einen rechten Winkel umgebogen ist und mit dem Aspirator verbunden wird, während

die hölzerne Einfassung als Knopf dient. In dem Deckel ist noch eine zweite Oeffnung angebracht, worin das Thermometer befestigt wird, dessen Kugel so weit durch die Oeffnung des Trägers reicht, dass sie in gleicher Höhe mit den Spitzen der Filter steht. Ausserdem geht durch das Oel eine zwei Mal rechtwinklig gebogene Kupferröhre, die in der Mitte des Bodens in den Trockenraum ausmündet und am anderen Ende mit einer Kalk- oder Chlorcalciumröhre verbunden werden kann. Nennen wir diesen Apparat die *Trockenkammer*. Der Apparat muss einen starken Luftstrom erzeugen. Ferner nehme man ebensoviel Kölbchen, als man Milchanalysen hat, welche Kölbchen bis zu einer am Halse eingeritzten Marke genau 100 C.C. Inhalt haben; ebenso Trichter, die oben abgeschliffen sind und mit Spiegelplatten geschlossen werden können; die Kölbchen sowohl wie die Trichter werden mit einer laufenden Nummer versehen. Die Grösse der Trichter ist eine solche, dass die hineingesetzten Sandfilter auf dem Glasring frei darin hängen und nach dem Schliessen der Trichter mit den Glasplatten noch ½ Centim. von den letzteren abstehen, unten am Trichter ist ein Kautschukröhrchen mit Quetschhahn befestigt. Endlich muss man noch eben so viel Exsiccatoren haben, da ein gemeinschaftlicher Exsiccator für so hygroskopische Stoffe, wie der Milchrückstand, minder geignet ist. Als Exsiccator oder Abkühler gebrauche ich ein Becherglas, worin ein Triangel befestigt ist, auf dem der Glasring vermittelst der gläsernen Haken ruht; am Boden des Becherglases befindet sich Chlorcalcium, während es durch eine Kautschukkappe geschlossen wird. Die Art, wie die Milchanalyse geschieht, ist nun diese: Nachdem die Filter mit Sand gefüllt worden sind, werden sie auf den Träger gesetzt und in der Trockenkammer eine gute halbe Stunde lang auf 110° C. erhitzt, dann werden sie nach der Abkühlung im Exsiccator hinter einander gewogen, wobei man sie auf ein Bechergläschen von genügender Grösse setzt, von dem der Boden abgesprengt und der Unterrand glatt geschliffen ist. Das Bechergläschen, der Glasring und das Filtrum mit Sand wogen bei meinen Proben zwischen 68 und 75 Grm. Nach-

dem die Filter gewogen sind, werden von jeder der zur Untersuchung vorhandenen Milchsorten, die vorher auf 15° C. gebracht sind, mit einer 10 C.C.-Pipette in die Sandfilter genau 10 C.C. Milch gebracht und auf der Oberfläche des Sandes vertheilt, so dass der äussere Rand unbefeuchtet bleibt.

Der im Filter befindliche Sand kann mehr als 10 C.C. Milch aufsaugen, so dass fast nie die Spitze des Filters feucht wird; allein bei einer mit gleichen Theilen Wasser verdünnten Milch ist es wohl einmal geschehen, dass ein paar Tropfen durchliefen. In diesem Falle nimmt man ein neues Filter und tränkt es mit nur 5 C.C. Milch, und wenn es beinahe getrocknet ist, thut man noch ein Mal 5 C.C. darauf und setzt die Trocknung fort. Stets bin ich von 10 C.C. Milch ausgegangen und habe die Analysen auf 1000 Volumtheile oder auf die Kanne berechnet, so dass die mitgetheilten Resultate anzeigen, dass auf eine Kanne Milch von 15° C. so viel Gramme Fett, Zucker u. s. w. vorkommen.

Der Träger wird nun in die Trockenkammer gebracht, die ungefähr auf 60 bis 70° C. erwärmt ist, und so lange auf dieser Temperatur erhalten, als der durchgeführte Luftstrom noch Wasser absetzt. Darauf wird mit einer weniger starken Aspiration getrocknete Luft durchgeführt und die Trockenkammer allmählich auf 105° C. gebracht und dabei mindestens eine halbe Stunde erhalten. Die ganze Trocknung ist nach 4 bis 5 Stunden beendet, ohne dass Jemand für etwas Anderes zu sorgen gehabt hätte, als von Zeit zu Zeit den Stand des Thermometers zu beobachten. Die Filtra werden in den Abkühler gestellt, während einer Stunde darin gelassen und dann wieder gewogen. Die Gewichtszunahme ist gleich der Summe der festen Stoffe. Man kann Vorsichts halber den Träger noch ein Mal eine Stunde lang in der auf 105° C. erwärmten Trockenkammer lassen und nach einstündigem Abkühlen wieder wägen, um sich zu überzeugen, dass die Trocknung vollkommen war; verfährt man aber auf die beschriebene Weise, so wird man keine grössere Differenz, als 1 höchstens 2 Milligrm. zwischen beiden Wägungen

finden. Vor Allem nehme man die Filter nicht zu früh aus dem Abkühler, da der Sand seine Wärme schwer verliert. Vom grössten Belang ist auch, dass bei der Verdampfung die Temperatur nicht über 70° C. gesteigert wird, bevor die Filtra trocken sind, indem, wenn man die nassen Filter sogleich bei 100° erwärmt, sehr schnell gelbbraune Bänder entstehen, was nicht bei niedriger Temperatur geschieht. Ist die Masse trocken, so kann sie sehr gut 105° C. vertragen, ohne braun zu werden. Auf diesen Umstand hat bereits Otto die Aufmerksamkeit gelenkt.

Ein Beispiel von vielen mag hier Platz finden.

Eselinnenmich aus einem Stalle hier zu Amsterdam wurde zur Controlirung der Methode folgender Untersuchung unterworfen.

In drei Sandfiltern, welche wogen in Grammen:

1) 74,883,
2) 71,577,
3) 71,338,

wurden in jedem 10 C.C. Milch getrocknet. Bei der ersten Wägung wurden erhalten:

1) 75,981, also 1,098 feste Stoffe.
2) 72,672, „ 1,095 „ „
3) 72,438, „ 1,100 „ „

Nachdem abermals eine Stunde getrocknet und eine Stunde abgekühlt worden war, wurden folgende Zahlen erhalten:

1) 75,980,
2) 72,672,
3) 72,438.

Demnach war diese zweite Trocknung nicht mehr nöthig gewesen.

Um den Fettgehalt zu bestimmen, geht man auf folgende Weise zu Werke. Die Filtra werden in die Trichter gesetzt und diese mit wasserfreiem Aether gefüllt, und geschlossen eine halbe Stunde sich selbst überlassen; durch Oeffnen des Quetschhahnes wird der Aether abgelassen und die Operation noch zwei Mal wiederholt: darauf werden die Filtra noch einige Male mit Aether nachge-

spült und wieder auf dem Träger in die Trockenkammer gebracht. Für jedes Filter sind nicht mehr als 100 C.C. Aether nöthig. Wenn die erste Trocknung der Milch gut ausgeführt ist, so läuft der Aether wasserhell ab.

Nr. 1 und 2 wurden auf diese Weise behandelt und hierauf wieder auf die gewohnte Art getrocknet und abgekühlt; die erste Trocknung geschieht hier natürlich sehr rasch. Bei der Wägung wurde erhalten:

Nr. 1. 75,775, also Verlust 0,206.
Nr. 2. 72,460, „ „ 0,212.

Sie wurden aufs Neue ein jedes mit ungefähr 100 C.C. Aether behandelt, wieder getrocknet und abgekühlt und ergaben bei der Wägung:

Nr. 1. 75,775.
Nr. 2. 72,460.

Bei der ersten Behandlung war mithin alles Fett aufgelöst worden.

Einige Untersucher rathen an, die ätherische Lösung in gewogenen Schalen zu verdampfen, den Rückstand bei 100° C. zu trocknen und zu wägen. Ich kann mich mit dieser Methode nicht vereinigen, sowohl wegen des Verlustes, welcher durch das Aufsteigen einer ätherischen Lösung gegen die Wände entsteht, als auch, weil ich gefunden habe, dass das Fett, bei 100° C. getrocknet, theilweise verdampft, was sich sowohl durch den Geruch wie auch durch Ausstossen weisser Dämpfe zu erkennen giebt.

Um den Zuckergehalt und den Käsestoff zu bestimmen, bringt man die Filter in die vorher gereinigten Trichter zurück und behandelt sie mit warmen Wasser auf dieselbe Weise wie mit Aether; dieses Wasser wird aber aufgefangen in den früher genannten Kölbchen von 100 C.C.; 90 C.C. Wasser sind mehr als ausreichend, um den Zuckergehalt vollkommen daraus zu entfernen. Der Käsestoff ist jedoch in Wasser nicht ganz unlöslich, so dass bei wiederholtem Ausziehen die Filter noch an Gewicht verloren. Die letzte Flüssigkeit enthält jedoch keinen Zucker mehr, wie die Proben gelehrt haben.

Nr. 1 und 2 wurden auf diese Weise behandelt, getrocknet und abgekühlt; die Wägung gab:

Nr. 1. 75,035, Verlust 0,740.
Nr. 1. 71,730, „ 0.730.

Nach wiederholter Behandlung mit beinahe 100 C.C. warmen Wassers, Trocknung und Abkühlung gab die Wägung:

Nr. 1. 75,011, Verlust 0,764.
Nr. 2. 71,714, „ 0,746.

Nach noch einmal wiederholter Behandlung auf dieselbe Weise erhielt ich:

Nr. 1. 75,004. Verlust 0,771.
Nr. 2. 71,700, „ 0,760.

Wenn die erste Trocknung gut geschieht, sind die wässrigen Auflösungen ganz klar und farblos.

Die wässrige Auflösung von der ersten Ausziehung wurde nach der Abkühlung auf 15° C. in dem Messkölbchen gerade auf 100 C.C. gebracht und darauf mit der Probeflüssigkeit von Mulder der Zuckergehalt bestimmt.

10 C.C. der Probeflüssigkeit mit 10 C.C. Wasser verdünnt erforderten:

Nr. 1. 5,25, und 5,30 wässrige Auflösung.
Nr. 2. 5,35, und 5,30 „ „

Zu 5 C.C. der Probeflüssigkeit wurde hierauf das Wasser von dem zweiten Auszuge gethan. Beim ersten Kochen entstand keine Reduction, aber bei fortgesetztem Kochen eine jedoch so geringe, dass, nachdem das Wasser vom ersten und zweiten Auszuge dazugefügt war, die Flüssigkeit noch stark blau blieb. Diese Reduction ist dem Caseïn zuzuschreiben, welches bei anhaltendem Kochen das Kupferoxyd ein wenig reducirt.

Die Probeflüssigkeit, die ich für meine Proben gebraucht habe, war im Anfang des Jahres 1857 bereitet. Als ich im Januar 1858 meine Prüfungen begann, war in den Flaschen wohl einiges Kupferoxydul abgeschieden, wesshalb die Flüssigkeit in eine andere Flasche klar abgegossen wurde.

0,202 Grm. trocknen reinen Milchzuckers wurden abgewogen, zu 100 C.C. bei 15° C. gebracht und als Mittel von drei übereinstimmenden Proben ergab sich, dass 10 C.C. Probeflüssigkeit zur vollkommenen Reduction 17,23 C.C.

Zuckerlösung erforderten; 10 C.C. Probeflüssigkeit entsprechen demnach 34,8 Milligrm. Milchzucker. Jeden Monat ist diese Probe wiederholt und nacheinanderfolgend gefunden:

34,3	C.C.
33,9	„
33,5	„
33,0	„
32,6	„

Es ist also nöthig von Zeit zu Zeit den Kupfergehalt der Probeflüssigkeit zu bestimmen, da, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, doch, wiewohl äusserst langsam, eine Reduction stattfindet.

Von dieser Eselinnenmilch ist auch eine Cremometerbestimmung gemacht, die 3 Volumprocente angab.

Das Galactometer von A. Chevallier in Paris zeigte in der ursprünglichen Milch auf der gelben Abtheilung 110 an, und in der abgerahmten Milch auf der blauen Abtheilung 107.

Wie von allen Milchsorten habe ich auch von dieser Milch eine Aschenbestimmung gemacht durch Abdampfung auf einem Wasserbade, nachdem ein paar Tropfen Essigsäure zur Verhinderung der Häutebildung, also zur Beschleunigung des Abdampfens, beigefügt waren, und nachheriges Weissbrennen, was sehr bequem geschieht. Die Aschenbestimmung gab 0,0355 Grm.

Die Analyse der Eselinnenmilch, die ich hier nur als ein Beispiel mitgetheilt habe, um den Grad der Genauigkeit der Analyse anzuzeigen, hat also ergeben in 1 Kanne Milch:

Fette	20,9	Grm.
Milchzucker	61,5	„
In Wasser lösliche Salze	22,0	„
In Wasser unlösliche Stoffe	15,3	„
Unorganische Stoffe	3,5	„

[Zu Seite 167.]

			...stimmung ...rch den ...ppelkegel.		Milchwäger.		Galacto meter.		Cre- mome- ter.
				Entrahmt.	Rein.	Entrahmt.	Rein.	Entrahmt.	
1.	11. März	n	..43	1,0360	16,3	17,0	120	113	10,0
2.	11. März		..20	1,0328	15,2	15,6	110	106	7,7
3.	4. Febr.		..53	1,0369	16,7	17,5	[illegible]	[illegible]	[illegible]

[illegible]		Aräometer.		Cremometer.	
…n- …h.	Abend-milch.	Morgen-milch.	Abend-milch.	Morgen-milch.	Abend-milch.
[illegible]	—	—	—	—	—
[illegible]	—	—	—	—	—
[illegible]	—	—	—	—	—
[illegible]	—	—	—	—	—
[illegible]	—	—	—	—	—
[illegible]	—	—	—	—	—
[illegible]	—	—	—	—	—
[illegible]	—	—	—	—	—
[illegible]	—	—	—	—	—
[illegible]	—	—	—	—	—
[illegible]	24	14,8	15,0	8	10
[illegible]	24	14,9	14,9	10	11
[illegible]	—	15,1	—	11	—
[illegible]	26	—	15,2	—	11
[illegible]	24	14,6	14,8	10	11
[illegible]	30	14,6	14,6	10	10
[illegible]	29	14,4	14,6	10	10
[illegible]	30	15	15	9	12
[illegible]	31	14,6	15	9	9
[illegible]	28	15	15,1	11	10
[illegible]	28	14,9	14,9	10	10
[illegible]	28	15,1	15	11	10
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
9	28	15	15	10	9
0	29	14,5	14,5	9	9
1	29	15	15	8	10
8	31	15,2	15	10	8
—	—	—	—	—	—
9	31	15	15	11	11
30	30	14,9	15		

XX.
Ueber die Zusammensetzung der unverfälschten Milch.

Von

E. H. v. Baumhauer.

Da die Milch ein Gemenge von festen Stoffen und Wasser ist, welches keine constante Zusammensetzung hat, so kann man nur durch zahlreiche Bestimmungen von unverfälschten Milchsorten aus verschiedenen Gegenden und von Kühen, die unter verschiedenen Umständen und von verschiedenem Futter leben, zur Kenntniss der mittleren Zusammensetzung von unverfälschter Milch gelangen und das Minimum der festen Bestandtheile finden, welches in einer unverfälschten Milch vorkommen kann.

In meiner Abhandlung über die Prüfung der Kuhmilch und über die Milch in Niederland*), habe ich die Analysen von 134 Milchsorten aus verschiedenen Gegenden der Niederlande mitgetheilt, sowohl von Milch, wie sie von der Kuh kam, als wie sie an die Einwohner verkauft wird.

Ich theile hier nur die Analysen von derjenigen Milch mit, die unmittelbar von der Kuh kam, obschon ich nicht dafür einstehen kann, dass sie alle die wahre Zusammensetzung angeben, da ich nicht genugsame Sicherheit habe, dass bei dem Melken die Euter immer vollkommen ausgemolken sind, und das mir Zugesandte daher die mittlere Zusammensetzung der ganzen Melkung hatte, und die zuletzt abgemolkene Milch wie bekannt die an Butter reichere ist.

Sämmtliche Milch ist Wintermilch, also von Kühen im Stalle; so viel wie möglich, habe ich die Art des Futters angegeben. (Hierzu Tabelle I.)

Um noch mehr Gewissheit über die Zusammensetzung

*) *Verslagen en Mededelingen der Koninklyke Akademie der Wetenschappen, afdeeling Natuurkunde. D. VIII. p. 145.*

unverfälschter Milch zu erhalten, veranlasste ich meinen Assistenten J. Vrolyk, dessen Aeltern eine Butterei zu Ouderkerk unweit Amsterdam besitzen, eine Reihe von Proben zu nehmen, mit fünf Kühen, und die Milch davon zu untersuchen, von dem Augenblick an, wo sie gekalbt hatten, was im Winter geschieht, nachdem sie längere Zeit auf der Weide gewesen sind. Die Stallfütterung bestand in Heu und Leinkuchen, während die Thiere auf dem Lande nur Gras frassen. Das Melken im Stall geschieht am Morgen um 5 Uhr und am Nachmittag um 4 Uhr; auf dem Lande um 3 bis 4½ Uhr, am Nachmittag um 4 Uhr. Es wurde Sorge getragen, dass die Milch für die Untersuchung aus dem gesammten Ertrage der Melkung genommen wurde, und die Morgen- und Abendmilch gesondert geprüft.

Die fünf Kühe, welche zur Untersuchung dienten, waren:

A. Eine Kuh, 4 Jahre alt, welche drei Mal gekalbt hatte.

B. Eine Kuh, 6 Jahr alt, die vier Mal gekalbt hatte.

C. eine Kuh, 4½ Jahr alt, welche drei Mal gekalbt hatte.

D. Eine Kuh, 4 Jahr alt, die zwei Mal gekalbt hatte.

E. Eine Kuh, 4½ Jahr alt, die drei Mal gekalbt hatte; jedoch in der Mitte vom Juni gerieth diese Kuh in Unordnung, so dass eine neue Kuh genommen wurde (F), welche 9 Jahr alt war und im Mai zum 9. Mal gekalbt hatte.

In Tabelle II. ist die Zusammensetzung angegeben von der ersten Milch dieser Kühe oder dem Colostrum während der drei bis vier ersten Tage, an denen sie drei Mal täglich gemolken wurden; in Tabelle III. die Zusammensetzung der normalen Milch von der ersten Woche ab nach dem Kalben.

Ich enthalte mich, aus diesen Ziffern Folgerungen zu ziehen, dieses den Physiologen überlassend, allein sehr in die Augen fallend sind die niedrigen Zahlen für feste Bestandtheile bei der alten neunjährigen Kuh F.

Als Resultat dieser Proben, glaube ich, dass man jede Milch, wenn die Bestimmungen auf die von mir angegebene Weise geschehen sind, als mit Wasser verfälscht betrachten kann, wenn die Summe der festen Stoffe in einer Kanne Milch weniger beträgt als 110 Grm.

Das Minimum des Buttergehaltes darf ich nicht höher als 22 Grm. pro Kanne setzen, und würde daher jede Milch als entrahmt ansehen, die nicht $\frac{1}{5}$ vom Gewicht der festen Stoffe an Butter enthält. Dass wohl Milch gefunden wird, die unverfälscht und nicht entrahmt niedrigere Resultate giebt, als das gestellte Minimum, beweist unter anderem Kuh F; aber ein Jeder wird darin mit mir übereinstimmen, dass unverfälschte Milch, die sowohl an festen Bestandtheilen als an Buttergehalt so arm ist, ebensowohl verworfen werden muss.

XXI.

Ueber die Verfälschung des Glycerins mit Zuckerlösungen und deren Ermittelung mittelst des polarisirten Lichtes.

Von

Dr. J. J. Pohl.

Die vielfachen in letzterer Zeit vorgeschlagenen Anwendungen des Glycerins führten bei dessen verhältnissmässig noch immer hohem Preise zur Verfälschung dieser Flüssigkeit mittelst Zuckerlösungen, welche abgesehen von der beträchtlichen Werthverminderung, auch die Verwendbarkeit wesentlich beeinträchtigt, da bekanntlich die Zuckerarten vom Glycerin sehr verschiedene Eigenschaften besitzen. Diese Verfälschung kann, selbst wenn drei Viertheile des Glycerins durch Zuckerlösungen ersetzt sind, bei einer oberflächlichen Prüfung des Handelsproductes

nicht erkannt werden, sondern giebt sich zum Nachtheil des Käufers meist erst während oder nach dem Gebrauche durch ungünstige Erfolge kund. Man spricht gewöhnlich schlechtweg von einem Zuckergehalte des käuflichen Glycerins, während selbem drei verschiedene Zuckerlösungen beigefügt werden, nämlich eine reine Rohrzuckerlösung, eine bereits unkrystallisirbaren Zucker haltende Rohrzuckerlösung, wie selbe in den Zuckerraffinerien als Decksyrup vorkommt oder auch als weisser Syrup verkauft wird, endlich eine Lösung von Stärkezucker. Diese Zuckerlösungen verhalten sich in chemischer sowie physikalischer Beziehung wesentlich verschieden, und es entsteht nun die mehrfache Frage, ob es leicht und sicher möglich sei, die Verfälschung des Glycerins mit einer Zuckerlösung überhaupt zu erkennen; ob sich mit genügender Sicherheit die Art der Zuckerlösung ermitteln lasse; ferner, ob eine zweckentsprechende quantitative Bestimmung des als Verfälschung benutzten Zuckers, und endlich selbst der Menge der zugefügten Zuckerlösung möglich sei?

Die Auffindung eines Zuckerzusatzes überhaupt gelingt mit völliger Bestimmtheit mittelst des polarisirten Lichtes, da Glycerin optisch inactiv ist, während nicht nur die obenerwähnten Zuckerlösungen, sondern auch jene der übrigen Zuckerarten, mit Ausnahme des Mannits, Drehungen der Polarisationsebene bedingen. Ist also ein farbloses Glycerin in der fraglichen Richtung zu prüfen, so schaltet man es, am besten mittelst einer 200 Mm. langen Proberöhre, in ein entsprechendes Polarisationsinstrument, wie etwa das Mitscherlich'sche Polarisationssaccharimeter ein. Giebt sich beim Sehen nach einer Lichtquelle keine Drehung der Polarisationsebene kund, so ist das geprüfte Glycerin gewiss mit keinerlei Zuckerlösung verfälscht, während stattfindende Drehungen nach Rechts oder Links die gesuchte Verfälschung anzeigen. Diese Prüfung lässt sich in kaum zwei Minuten durchführen. Wäre das Glycerin zu dunkel gefärbt, um eine Untersuchung im Polarisationssaccharimeter zuzulassen, so müsste es vorerst einer Entfärbung unterliegen, welche leicht und sicher

durch Schütteln mit 0,1 Volum Bleizuckerlösung, sowie Abfiltriren des entstehenden Niederschlags gelingt.

Aber auch die Ermittelung der Art der zugefügten Zuckerlösung unterliegt mit Hülfe des polarisirten Lichtes keiner besonderen Schwierigkeit. Rohrzuckerlösungen, Decksyrupe, sowie weisse Syrupe des Handels drehen nämlich, je nach ihrem Alter, die Polarisationsebene nach Rechts oder Links, und zwar frischbereitete Flüssigkeiten nach Rechts, Zuckerlösungen, die aber seit sehr langer Zeit dargestellt sind, zufolge weit vorgeschrittener Bildung von unkrystallisirbarem Zucker nach Links. Obschon nun Stärkezuckerlösungen die Polarisationsebene gleichfalls nach Rechts drehen, und deren Unterscheidung von frisch bereiteten Rohrzuckerlösungen beim ersten Blick somit unthunlich erscheinen, so gelingt selbe dennoch leicht und sicher. Erhitzt man nämlich das zu prüfende Glycerin mit ungefähr 0,1 Volum concentrirter Salzsäure durch 10 Minuten bei 70 höchstens 75° C., so wird die Flüssigkeit nach dem Erkalten im Saccharimeter untersucht, noch immer Rechtsdrehung zeigen, wenn Stärkezucker zugegen war, dagegen invertirt sein, d. h. Linksdrehung besitzen, sobald die Verfälschung vor nicht zu langer Zeit mit Rohrzuckerlösungen geschah.

Der Lösung des dritten Theiles der gestellten Aufgabe steht nun kein weiteres Hinderniss entgegen. Erwies nämlich die qualitative Analyse die Verfälschung mit Rohrzucker oder dessen Syrupen, so misst man sich zur quantitativen Bestimmung des Zuckers, vorausgesetzt, dass das Glycerin farblos ist, davon genau 25 C.C. ab, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, setzt 5 C.C. concentrirte Salzsäure zu und erhitzt das Gemenge in einem Glaskölbchen, das mit einem Korke verstopft ist, durch welchen ein Thermometer bis nahe an den Boden des Gefässes reicht, während 15 Minuten bei einer Temperatur von 70 bis 75° C. Die Flüssigkeit wird dann durch Eintauchen des Kölbchens in kaltes Wasser rasch abgekühlt, hierauf damit eine genau 200 Mm. lange Proberöhre gefüllt und endlich unter den nöthigen Vorsichten, insbesondere ge-

nauer Beobachtung der Temperatur*) die Prüfung im Polarisationssaccharimeter vorgenommen. Bedeutet S die Dichte des Gemisches von gleichen Raumtheilen des zu untersuchenden Glycerins und Wasser, ferner D die im Mittel an Mitscherlich's Saccharimeter abgelesene Linksdrehung der Polarisationsebene, jedoch bereits um 0,1 ihres numerischen Werthes als Correction wegen des Salzsäurezusatzes vergrössert, so folgt, wenn die bei der Ermittelung von D beobachtete Temperatur der Flüssigkeit 15° C. war, der Zuckergehalt des Glycerins p, auf Gewichtsprocente reinen Rohrzuckers bezogen nach der Gleichung:

$$p = \frac{4{,}401 . D}{S}$$

Ist die Beobachtungstemperatur t^0 hingegen von 15^0 verschieden, so muss die Berechnung des Zuckergehaltes nach der Gleichung:

$$p = \frac{4{,}401\,(D + 0{,}025\,D\,(15^0 - t^0))}{S}$$

geschehen. Der die Temperaturcorrection bedingende summatorische Theil: $+ 0{,}025\,D\,(15^0 - t^0)$ führt somit eine Vergrösserung des positiv in Rechnung gebrachten D herbei, wenn t kleiner als 15° ist, hingegen eine Verkleinerung, wenn t grösser als 15° beobachtet wurde.

Gefärbtes Glycerin ist behufs der Entfärbung vor der Erwärmung mit Salzsäure noch mit etwas gepulvertem Spodium zu versetzen, welches nach der Inversion durch Filtration entfernt wird. Selbst die quantitative gesonderte Bestimmung des in der Zuckerlösung noch vorhandenen Rohrzuckers sowie des unkrystallisirbaren Zuckers gelingt, wenn man ein ähnliches Verfahren mittelst des Polarisationssaccharimeters einschlägt wie für die Prüfung der Melassen. Eine solche Ermittelung hat jedoch für die

---

*) Diese Vorsichten sind in der Abhandlung: „Ueber die Anwendung des Mitscherlich'schen Polarisationssaccharimeters zu chemisch-technischen Proben von J. J. Pohl (Sitzungsber. der kais. Acad. der Wissensch. zu Wien, math.-naturw. Classe, 21. Bd., p. 492) zusammengestellt.

Werthbestimmung des Glycerins nur sehr untergeordneten Belang.

Zeigt die qualitative Prüfung das Glycerin mit einer Stärkezuckerlösung verfälscht, so werden zur Bestimmung des Stärkezuckergehaltes 25 C.C. des Glycerins abgemessen, selbes mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, dann zur Erzielung einer constanten Drehung der Polarisationsebene in einem mit einer Glasplatte bedeckten Gefässe durch eine Minute gekocht und nach dem Erkalten die Drehung der Polarisationsebene D bestimmt. Ist nun abermals die Dichte S des Gemenges von Wasser und Glycerin bekannt, so folgt der Gehalt des geprüften Products an wasserfreiem Stärkezucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) aus der Gleichung:

$$p^1 = \frac{3{,}894 . D}{S}$$

Die Temperatur der Flüssigkeit hat keinen besonderen Einfluss auf das zu erhaltende Resultat, sollte aber das Glycerin gefärbt gewesen sein, so müsste man es durch 0,1 Volum Bleiessig entfärben und das im Mittel abgelesene D um 0,1 seines numerischen Werthes vergrössern.

Was endlich den letzten Theil der gestellten Aufgabe betrifft, so ist selber leider nicht mit entsprechender Sicherheit zu lösen. Die Schwierigkeit liegt eben im Mangel der Kenntniss, von welcher Concentration die zugesetzte Zuckerlösung sowie das Glycerin selbst waren. Glücklicherweise erscheint aber die Bestimmung der Menge der zum Glycerin gefügten Zuckerlösung ziemlich werthlos, sobald die in letzterer enthalten gewesene Zuckermenge bekannt ist, und man darf daher wohl behaupten: die Polarisationsebene liefere, obschon sie den vierten Punkt der gestellten Aufgabe ungelöst lässt, dennoch ein den Anforderungen des Technikers entsprechendes Mittel zur qualitativen und quantitativen Untersuchung des Glycerins bezüglich etwaiger Verfälschungen mittelst Zuckerlösungen.

XXII.

Ueber die Einwirkung der Hitze und des Alkohols auf die Hefe.

Von

Johann Carl Leuchs in Nürnberg.

Es ist sowohl in chemischen Büchern als bei den Praktikern die Ansicht herrschend, dass eine *Hitze* über 24°, noch mehr aber die Siedhitze des Wassers, die Kraft der Hefe tödte; dass ferner *Alkohol* dieselbe Wirkung habe, und daher Wein, der 12—14 p.C. Alkohol enthalte, nicht mehr gährungsfähig sei, oder dass man durch Gährung nicht über 12—14 p.C. Alkohol im Wein erzeugen könne.

Der ersten Ansicht gemäss kühlt man die Flüssigkeiten ab, ehe man die Hefe zugiebt. In Folge der zweiten hemmt man die Gährung im Most oder Wein durch Zugeben von Alkohol.

Indessen sind beide Ansichten nicht richtig, und die Ursache der beobachteten Erscheinungen liegt in etwas Anderem.

Ich kochte frische Bierhefe ¼ Stunde mit Wasser, entfernte das Wasser durch Seihen durch Fliesspapier und gab dann zu Traubenzuckerlösung:

1) frische Hefe;

2) obige gekochte;

3) blos mit kochendem Wasser übergossene frische Hefe.

Nr. 1 gährte sogleich, Nr. 2 zwölf Stunden später aber dann sehr stark, Nr. 3 erst nach 36 Stunden und dann schwach.

Der Unterschied zwischen 2 und 3 war auffallend und ich erkläre denselben blos dadurch, dass bei 3 der Zutritt der Luft zur Hefe mehr abgehalten war. Ich kochte demnach Traubenzuckerlösung ¼ Stunde mit Bierhefe, füllte dann noch heiss, je gleiche Theile:

1) in ein Glas, das offen blieb;

2) in ein Glas, das sogleich verkorkt wurde, wobei aber einige Luftblasen unter dem Kork blieben;

3) in ein Glas, wo ich die Flüssigkeit sogleich 2 Zoll hoch mit Olivenöl übergoss.

4) Zum Vergleich gab ich in ähnliche Zuckerlösung frische Bierhefe.

Nr. 4 begann sogleich zu gähren, Nr. 1 nach drei Tagen, Nr. 2 nach acht Tagen, wo die sich entwickelnde Kohlensäure den Korkstöpsel herausschlug, Nr. 3 nach elf Tagen und dann ebenfalls lebhaft.

Es war also der Beweis geliefert, dass nicht die Siedhitze die Kraft der Hefe getödtet hatte, sondern die Gährung nur desshalb später erfolgte, weil durch die Erhitzung *Luft aus der Flüssigkeit getrieben war*. Um denselben noch deutlicher zu haben, zog ich, als die Gährung bei 3 (unter der Oeldecke) zu beginnen schien, etwas von der Flüssigkeit mit einem Halm heraus, setzte sie 6 Stunden in einem flachen Gefäse der Luft aus, und brachte sie dann in ein Glas. Sie gohr nun sogleich und lebhaft.

Da nach den in meinem Portfolio (Nürnberg 1860, p. 60 u. 72) mitgetheilten Versuchen nicht der Inhalt der Hefezellen, sondern der *Faserstoff* es ist, der die Weingährung erregt, so wiederholte ich den Versuch mit Holzfaserstoff.

Ich gab zu Traubenzuckerlösung feine Hobelspähne,

1) die 11 Minuten lang mit Wasser gekocht waren;

2) ungekochte, die benässt einige Zeit an der Luft gelegen hatten;

3) Nr. 1, die ich vorher vier Stunden an der Luft liegen liess.

Nr. 2 erregte schon nach einigen Stunden die Gährung; Nr. 1 entwickelte nach 24 Stunden noch keine bedeutende Gährung, wo sie bei Nr. 3 schon sehr merkbar war. Doch fand sie bei 1 und 3 nach 48 Stunden mit grosser Lebhaftigkeit statt.

Es hatte daher auch hier die Siedhitze die gährungserregende Kraft nicht getödtet, sondern nur im Maasse der Beseitigung der Luft verzögert.

Gegen die Ansicht, dass *Alkohol* die Weingährung hemme, spricht schon die Erfahrung, dass Bäcker und Brauer die Hefe durch Zugeben von Brantwein verstärken (hitzig machen, wie sie sagen), und dass selbst in Weinen die 12 p.C. Alkohol und darüber haben, sich mit der Zeit noch Zucker in Alkohol umsetzt. Um indessen die Frage durch einen unmittelbaren Versuch zu entscheiden, presste ich Bierhefe, der durch Filtration alles Wasser entzogen war, zwischen Fliesspapier, um die noch anhängende Feuchtigkeit zu entfernen, rührte sie dann unter das einfache Gewicht Alkohol von 90°, entfernte diesen nach 6 Stunden durch Seihen, liess die Hefe über Nacht auf Fliesspapier ausgebreitet, wo der Alkohol bei 16° Wärme vollends verflog (sie hatte durch diese Behandlung 60 p.C. an Gewicht verloren) und gab sie zu einer Traubenzuckerlösung. Sie erregte die Gährung zwar etwas später als Hefe, welche diese Behandlung nicht erlitten hatte, aber nach 24 Stunden mit grosser Lebhaftigkeit.

Dieser Versuch zeigt, *dass Alkohol die Kraft der Hefe nicht tödtet, sondern sie vielmehr verstärkt.*

Ich wiederholte ihn mit Holzfaserstoff und versetzte eine Lösung von 1 Traubenzucker in 5 Wasser der ¼ p.C. Weinsteinsäure zugesetzt war:

1) mit Hobelspähnen von Pappelholz,

2) mit denselben, die 12 Stunden in Alkohol von 90° gelegen hatten, dann so lange an der Luft bis der Alkohol verflogen war;

3) mit Hobelspähnen, die bereits zur Erregung der Gährung gedient hatten, und wobei ich der Flüssigkeit

a) 5
b) 10
c) 15
d) 20
e) 25 p.C.

ihres Gewichts Alkohol von 80° zusetzte.

Alle diese Flüssigkeiten gährten und die mit Alkohol versetzten selbst lebhafter als die anderen.

Wenn gleichwohl Zugeben von Alkohol und Wein die Gährung hindert, so erklärt sich diess nur daher, dass er

die Flüssigkeit specifisch leicht macht, und daher Niederfallen der festen (gährungserregenden) Theile bewirkt. Ist diess der Fall, so wird die Wirkung nur dann von Dauer sein, wenn man den klar gewordenen Theil von den niedergefallenen Theilen entfernt. Auch geschieht diess in Portugal bei dem mit Weingeist versetzten Wein (*Vino agro, Vino Gèropica*), den man nach einem Monat von den niedergefallenen Theilen abzieht, und diess wiederholt, wenn er nicht ganz klar ist.

XXIII.
Ueber die Milchsäure.

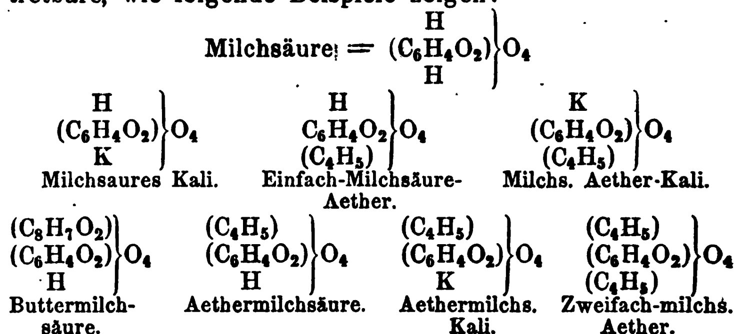
Die durch die bisherigen Untersuchungen wahrscheinlich gewordene Ansicht, dass in der zweibasigen Milchsäure das Radical $(C_6H_4O_2)$ enthalten sei, suchen Würtz und Friedel (*Compt. rend. LII, p.* 1067) durch eine Reihe neuer Verbindungen zu stützen, durch welche zugleich Licht über das ungleiche Verhalten isomerer Verbindungen gegen dasselbe Reagens verbreitet wird.

Den von Strecker dargestellten *neutralen milchsauren Aether*, $C_{12}H_{10}(C_4H_5)_2O_6$, welchen die Verf. so formuliren: $\left.\begin{matrix}H\\(C_6H_4O_2)\\(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_4$, erhielten sie auf sehr leichte Weise durch Erhitzen von Milchsäure mit Alkohol bei 170° in zugeschmolzenen Röhren. Bei der nachmaligen Destillation sammelt man das zwischen 150 und 160° Uebergehende für sich auf und erhält darin den neutralen Aether, welcher bei 156° und 0,753 Mm. Bar. kocht, 1,0542 spec. Gew. bei 0° und 4,1494 Dampfdichte hat.

Kalium zersetzt diesen Aether unter Wasserstoffentwickelung in eine mit dem äthermilchsauren Kali isomere Verbindung $\left.\begin{matrix}K\\(C_6H_4O_2)\\(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_4$, welche in alkoholischer Lösung durch

Jodäthyl in Jodkalium und $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)\\(C_6H_4O_2)\\(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_4$ zerlegt wird. Diese Umwandlung hat auch schon Buttlerow mittelst des äthermilchsauren Silberoxyds vorgenommen.

Man besitzt also zwei isomere Verbindungen: den einfach-milchsauren Aether und die Aethermilchsäure, von denen erstere neutral, letztere eine starke Säure ist. Diess ist nur zu erklären aus der verschiedenen Function, welche in den beiden Körpern je 2 Atome Wasserstoff besitzen. Das eine ist das basische, durch Metalle ersetzbare, das andere das vorzugsweise durch organische Radicale vertretbare, wie folgende Beispiele zeigen:



Milchsäure $= \left.\begin{matrix}H\\(C_6H_4O_2)\\H\end{matrix}\right\}O_4$

$\left.\begin{matrix}H\\(C_6H_4O_2)\\K\end{matrix}\right\}O_4$ Milchsaures Kali.

$\left.\begin{matrix}H\\C_6H_4O_2\\(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_4$ Einfach-Milchsäure-Aether.

$\left.\begin{matrix}K\\(C_6H_4O_2)\\(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_4$ Milchs. Aether-Kali.

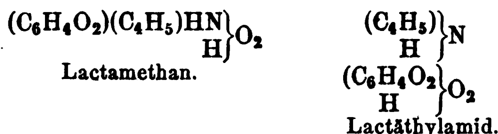
$\left.\begin{matrix}(C_8H_7O_2)\\(C_6H_4O_2)\\H\end{matrix}\right\}O_4$ Buttermilchsäure.

$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)\\(C_6H_4O_2)\\H\end{matrix}\right\}O_4$ Aethermilchsäure.

$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)\\(C_6H_4O_2)\\K\end{matrix}\right\}O_4$ Aethermilchs. Kali.

$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)\\(C_6H_4O_2)\\(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_4$ Zweifach-milchs. Aether.

Dieselben isomeren Beziehungen finden sich zwischen den beiden Amiden der Milchsäure. Das Aetherlactamid (Lactamethan) ist schon früher beschrieben. Jetzt haben die Verf. auch eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung durch directe Vereinigung des Lactids mit dem Aethylamin erhalten, welche sie *Lactäthylamid* nennen. Dieselbe schmilzt bei 48°, destillirt bei 260° und zersetzt sich mit Kali in Milchsäure und Aethylamin, während die erstere sich damit in Aethermilchsäure und Ammoniak zerlegt. Man muss sie daher verschieden formuliren:



$\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)(C_4H_5)HN\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Lactamethan.

$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)\\H\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Lactäthylamid.

Das Radical Lactyl $(C_6H_4O_2)$ bildet nach den Verf. auch Verbindungen, in denen mehr als 1 At. desselben ent-

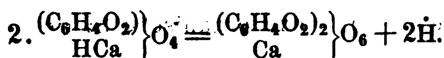
halten ist, und dazu gehören die folgenden Aetherarten.

Zweifach-milchsaures Aethyloxyd, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)'\\(C_6H_4O_2)\\(C_4H_5)\\H\end{matrix}\right\}O_6$, erhält man durch Erhitzen von Chlormilchsäureäther mit milchsaurem Kali in weingeistiger Lösung bei 100° in zugeschmolzenen Röhren $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2\\(C_4H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)\\H, K\end{matrix}\right\}O_2 = KCl + \left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\C_6H_4O_2\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_6$. Aus der alkoholischen Lösung durch Wasser abgeschieden und durch Destillation gereinigt, ist dieser Aether farblos, ölig, von 1,134 spec. Gew. bei 0°, siedet bei etwa 235° und zersetzt sich mit Kali in Alkohol und Milchsäure.

Lässt man Chlormilchsäure auf äthermilchsaures Kali wirken, so entsteht *zweifach-milchsaures Biäthyloxyd*, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)_2\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}O_6$.

Diese beiden Aetherarten sind die der wasserfreien Milchsäure Pelouze's, welche man desshalb so schreiben kann: $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)\\(C_6H_4O_2)\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$.

Wahrscheinlich giebt es auch analoge milchsaure Salze, denn der vollkommen getrocknete milchsaure Kalk verliert bei 250—270° noch Wasser und wird zu $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)_2\\Ca_2\end{matrix}\right\}O_6$, was so zu erklären ist:



$$2.\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)\\HCa\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_6 + 2\dot{H}.$$

Mit Wasser in Berührung wird er wieder zu gewöhnlich milchsaurem Kalk.

Dreifach-milchsaures Aethyloxyd, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)_3\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_8$, bildet sich durch directe Vereinigung des Lactids mit milchsaurem Biäthyloxyd: $2.(C_6H_4O_2, O_2) + \left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)_3\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_8$. Es gehört dazu mehrtägiges Erhitzen bei 140° in zugeschmolzenen Röhren. Bei nachheriger Destillation geht

der Aether unter 250° als dicke farblose Flüssigkeit von etwa 270° Siedepunkt über. Kali zersetzt denselben in Alkohol und Milchsäure.

Milch-bernsteinsaures Aethyloxyd, $\left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ C_8H_4O_4 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_6$, entsteht, wenn man Chlormilchsäureäther auf alkoholische Lösung von ätherbernsteinsaurem Kali bei 140° wirken lässt. Diese Verbindung kocht bei 280°, ist unlöslich in Wasser, von 1,119 spec. Gew. bei 0° und zersetzt sich mit Kali in Milchsäure, Bernsteinsäure und Alkohol.

XXIV.

Ueber Binitronaphthalin und künstliches Alizarin.

Bekanntlich wird das Binitronaphthalin gleich anderen Nitroverbindungen durch reducirende Agentien in Basen verwandelt und unter diesen sind Materien von schöner Farbe. Roussin hat einige davon durch Behandlung des Binitronaphthalins mit alkalischen Zinnoxydullösungen dargestellt (*Compt. rend. LII, p.* 967) und dabei einen in Alkohol, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff löslichen violetten Farbstoff von schöner Färbekraft und grosser Beständigkeit dargestellt. Andererseits erhält man auch rothe Farbstoffe, welche durch fixe organische Säuren einen blauen Ton annehmen.

Wenn man dagegen Eisen, Zinn oder Zink und Essigsäure oder eine Mineralsäure als reducirende Agentien anwendet, so verändert sich das Binitronaphthalin nicht (*Compt. rend. LII, p.* 1033). Bei den Bemühungen den Ursachen dieses Verhaltens nachzuspüren, ist der Verf. auf die künstliche Darstellung eines Farbstoffs gestossen, der alle Eigenschaften des Alizarins besitzt; ob auch dessen Zusammensetzung, ist noch nicht entschieden.

DasBinitronaphthalin löst sich in concentrirter Schwefelsäure erst bei 250° und zwar unverändert, kaum färbt sich die Lösung ein wenig bernsteingelb. Erst nach langem Kochen wirkt die Schwefelsäure zersetzend darauf ein, verdünnt man vorher mit Wasser, so scheidet sich das Binitronaphthalin blendend weiss wieder aus. Diese grosse Beständigkeit erinnerte den Verf. an die eben so grosse des Alizarins, und da man schon oft die Zusammensetzung des Alizarins $C_{20}H_6O_6$ den Naphthylverbindungen verwandt geglaubt, versuchte er dem Binitronaphthalin, $C_{20}H_6(NO_4)_2$, durch reducirende Mittel seinen Sauerstoff und Stickstoff zu entziehen. Desshalb liess er die Lösung des Nitroproducts in Schwefelsäure bis 200° erkalten, trug vorsichtig und portionenweise Zinkgranalien ein, bis sich schweflige Säure entwickelte, verdünnte die erkaltete Flüssigkeit mit dem 8—10fachen Volum Wasser und filtrirte sie kochend. Das Filtrat setzte erkaltend eine rothe Gallerte ab, die unter dem Mikroskop aus Krystallnädelchen bestand, mit allen Eigenschaften des Alizarins. Die Mutterlaugen waren noch stark roth und konnten nach genügender Verdünnung und Absättigung als Färbeflotte dienen. Das auf dem Filter ausgeschiedene Alizarin entfernte man durch kaustische oder kohlensaure Alkalien.

Bei dem genannten Umwandlungsprocess des Binitronaphthalins können statt des Zinks noch viele andere Stoffe dienen, welche im Stande sind, aus der Schwefelsäure schweflige Säure zu entwickeln. Der Verf. scheint versucht zu haben: Zinn, Eisen, Quecksilber, Schwefel, Kohle.

Zufolge einer späteren Mittheilung des Verf. (*Compt. rend. LII*, *p.* 1177) hat in der That sein künstliches Alizarin eine andere Zusammensetzung als das des Krapps, denn es enthält nur 63,3 p.C. C und 2,2 p.C. H. Auch verhält es sich verschieden beim Färben, insofern die rothen Farben des Krapps durch Seifenbäder lebhafter werden, die des künstlichen Alizarins unter gleichen Umständen ins Violett übergehen.

In Bezug auf denselben Gegenstand sind auch noch Mittheilungen von Persoz, Jacquemin und Scheurer-Kestner gemacht worden.

Persoz fand gemeinschaftlich mit **Martel** (*Compt. rend. LII, p.* 1178) das Verhalten des Binitronaphtalins fast eben so wie **Roussin**; nur wandten sie ihre Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die violetten Farben, die dabei entstehen. Sie fanden, dass das Product von der Einwirkung der Schwefelsäure Seide selbst in der Kälte violett färbt. Abgesättigt mit Alkalien und schliesslich mit Kreide ertheilt es gebeizten Baumwollenzeugen Farben vom Lila bis zum Schwarz. Die Lacke mit Thonerde, Zinn, Blei und Quecksilbersalzen sind violett, die mit Eisensalzen olivengrün.

An der Luft mit überschüssigem Ammoniak versetzt färbt sich die Farbstofflösung bald braun und setzt ein schwarzes Pulver ab, welches sich in Alkohol blau löst und durch Säuren roth wird.

Diese Farben stellten die Verf. dar lediglich durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Binitronaphthalin, ohne andere Substanzen, wie Zink etc., mit zu Hülfe zu nehmen.

Jacquemin arbeitete auf ganz dieselbe Art wie **Roussin** und hat ganz entgegengesetzte Resultate erhalten (*Compt. rend. LII, p.* 1180). Es wäre schon a priori die Entstehung des Alizarins auf die angegebene Weise ein höchst ungewöhnlicher chemischer Process gewesen, aber die Eigenschaftend es neuen Products sind nur ähnlich, durchaus nicht gleich.

Die rothviolette schwefelsaure Lösung, welche vom niedergeschlagenen sogenannten künstlichen Alizarin abfiltrirt, kann keine Lösung vom Alizarin sein, da dieses völlig unlöslich in schwefelsaurem Wasser ist.

Das künstliche Alizarin löst sich in Alkohol mit rothvioletter Farbe, das wirkliche mit gelber; ersteres in Aether rothviolett, das wirkliche dagegen goldgelb.

Alkalische Lösungen des künstlichen Alizarins geben mit Alaum einen violetten, die des wirklichen einen rothen Lack.

Am Augenscheinlichsten tritt der Unterschied hervor, wenn man beide Farbstoffe mit Thonerde- und Eisenbeizen auf Zeugen befestigt. Das Krappalizarin giebt mit Thonerdebeizen Roth, das künstliche Alizarin Violett, mit Eisen-

beizen ersteres Violett, letzteres Grau — beide ohne Avivirung.

Rücksichtlich der Farbstoffe, die aus Derivaten des Naphthalins darstellbar sind, verwiess Scheurer-Kestner (*Compt. rend. LII, p.* 1182) auf eine Note, welche er im November 1860 als versiegeltes Packet der *Société industrielle* zu Mühlhausen übergeben hat. Sie lautet wörtlich so:

Beifolgende Seidenprobe ist mit einem Farbstoff gefärbt, der durch Behandlung des Naphthylamins mit trocknem Quecksilbernitrat bei 200° entsteht. Je nach den Mengen des Metallsalzes und dem Wärmegrad, bei welchem man arbeitet, wird der Stoff mehr oder weniger roth. Man kann demnach die Schattirung wechseln lassen vom gewöhnlichen Anilinviolett bis zu der des Fuchsins. Das Quecksilbernitrat kann ersetzt werden durch das Zinnchlorid, überhaupt durch die anderen Reagentien, die man zur Erzeugung der rothen oder violetten Anilinfarben anwendet. Die Bereitungsweisen sind aus den Werken über organische Chemie, wo sie beschrieben sind, geschöpft und als Beispiele mögen die hauptsächlichsten Stellen dieser Werke citirt werden:

1) Das Naphthylamin, mit concentrirter Salpetersäure behandelt, verwandelt sich in ein braunes Pulver, welches sich in Weingeist mit rother oder violetter Farbe löst. Bisweilen bilden sich auch goldige dem Murexid ähnliche Krystalle. Salpetersäure färbt alle Naphthylaminsalze violett (Liebig, organ. Chem. III, 178).

2) Leitet man Chlor durch eine wässrige Lösung des salzsauren Naphthylamins, so färbt sie sich violett und ein braunes Harz sondert sich aus (ib. 179).

3) Die Naphthylaminsalze liefern mit Eisenchlorid, Goldchlorid und Silbernitrat einen purpurfarbigen Niederschlag, der sich in Alkohol und Aether mit violetter Farbe löst (Piria, *Ann. de Chim. XXXI,* 217).

XXV.
Notizen.

1) *Zersetzungsproducte der Jodbenzoësäure durch Hitze.*

Die aus dem Chlorjod und dem benzoësauren Natron entstehende Jodbenzoësäure zersetzt sich nach Schützenberger (*Compt. rend. LII, p.* 963) beim Erhitzen unter lebhafter Kohlensäureentwickelung, und liefert ein Destillationsproduct, aus welchem nach Entfernung der Benzoësäure und des Jods mittelst Natronlauge der Verf. fünf verschiedene Verbindungen abgeschieden hat: 1) ein wenig Benzin, 2) eine Flüssigkeit von 185—190° Siedepunkt, 3) ein Oel von 300° Siedepunkt, 4) einen bei 250° flüchtigen dem Naphthalin ähnlichen Körper, 5) eine halbfeste gelbliche Substanz.

Die bei 185° kochende Flüssigkeit reinigt man durch Destillation und Schütteln mit Quecksilber. Sie hat 1,69 spec. Gew., ist löslich in Alkohol, Aether und Benzin, unlöslich in Wasser, farblos und von angenehmem Geruch. Die Zusammensetzung und die Dampfdichte 7,36 (berechnet 7,02 für 4 Vol.) charakterisiren diese Substanz als *Jodphenyl*, $(C_{12}H_5)J$, oder *Einfach-Jod-Benzin*, $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\J\end{matrix}\right\}$. Der Verf. neigt sich zu letzterer Annahme mehr, weil die Substanz nicht gern doppelte Zersetzung eingeht. Mit Natrium erwärmt liefert sie Benzin, kohlige Materie und einen festen Kohlenwasserstoff. Diese Verbindung macht ungefähr $\frac{4}{5}$ des Destillationsproducts der Jodbenzoësäure aus.

Das Oel von 300° Siedepunkt bildet nur einen kleinen Antheil des Destillats und man trennt es vom vorigen Product durch fractionirte Destillation und Schütteln mit verdünntem Weingeist, der die folgende Verbindung auflöst. Es hat einen schwachen Geruch, löst sich in starkem Alkohol und Aether, nicht in Wasser, und hat, so weit die spärlichen Analysen zu schliessen gestatten, die Zusammensetzung $C_{36}H_{16}J_2$.

				Berechnet.
C	40,363	42,397	—	44,44
H	3,143	—	—	3,29
J	—	—	51,849	52,27

Jedenfalls bedarf diese Formel weiterer Bestätigung.

Die feste weisse dem Naphthalin ähnliche Substanz von 250° Siedepunkt sublimirt in glänzenden Schuppen, die durch Krystallisation aus Alkohol oder Aether leicht gereinigt werden können. Sie ist unlöslich in Wasser, schwerer als dieses, schmilzt bei 122° und hat die Zusammensetzung des *Zweifach-Jodbenzins* $C_{12}H_4J_2$.

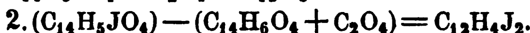
					Berechnet.
C	20,326	22,60	22,65	—	21,82
H	—	—	1,38	—	1,21
J	—	—	—	75,0	76,97

Die halbfeste gelbliche Substanz, das letzte Product im Destillat reinigt man zuerst durch kochenden verdünnten Alkohol, der nur wenig davon aufnimmt, dann durch kochenden absoluten Alkohol, in dem es sich löst und durch Wasser daraus niedergeschlagen wird. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, leicht in absolutem Alkohol und Aether löslich und erweicht durch Wärme. Die Analysen führten zur Formel $C_{42}H_{17}O_6J$, d. h. 3 Aeq. Bittermandelöl, in welchen 1 Aeq. H durch 1 Aeq. J ersetzt ist; was natürlich erst weiter bestätigt werden muss.

Die Entstehung zweier der genannten Verbindungen erklärt sich leicht:



$$C_{14}H_5JO_4 - C_2O_4 = C_{12}H_5J.$$



$$2.(C_{14}H_5JO_4) - (C_{14}H_6O_4 + C_2O_4) = C_{12}H_4J_2.$$

---

2) *Ueber die isomeren Toluylsäuren.*

Die aus dem Benzylcyanür dargestellte Toluylsäure (s. dies. Journ. LXVII, 270) unterscheidet sich nach Cannizzaro von der aus dem Cymen gewonnenen durch niedrigeren Schmelzpunkt, und gleicht der von Strecker aus der Vulpinsäure bereiteten Alphatoluylsäure in solchem Maasse, dass letzterer beide für identisch hält. Diese

Muthmassung hat Cannizzaro durch neue Versuche bestätigt gefunden (*Compt. rend. LII, p.* 966).

Man stellte Benzylcyanür sowohl aus dem Benzylalkohol als aus Toluol dar und verwandelte es in Toluylsäure. Beide Proben hatten den Schmelzpunkt 76,5° und den Siedepunkt 265,5° wie die Alphatoluylsäure Strecker's.

Nun fragt sich, welche von beiden Toluylsäuren ist das wahre Homologon der Benzoësäure? Strecker meint, es sei die Alphatoluylsäure. Der Verf. aber ist entgegengesetzter Ansicht und zwar aus folgenden Gründen.

Durch Destillation eines Gemenges von alphatoluylsaurem und ameisensaurem Kalk erhält man ein Oel, welches sich zum Theil mit zweifach-schwefligsaurem Natron zu einer krystallisirten Verbindung vereinigt, was das Destillat des alphatoluylsauren Kalks nicht thut. Die krystallisirte Verbindung besteht aus $C_{16}H_8O_2,\dot{N}a\dot{H}\ddot{S}_2$, also aus dem Aldehyd der Alphatoluylsäure. Wenn man diesen durch Behandlung der Verbindung mit kohlensaurem Kali abscheidet, in Aether löst und letzteren verdunstet, so hinterbleibt eine farblose klebrige Substanz. Bei der Destillation zersetzt sich diese in ein farbloses Oel, welches übergeht, und ein rückständiges Harz, welches seinerseits durch Hitze weiterhin zerlegt wird. Das übergegangene Oel verbindet sich mit zweifach-schwefligsaurem Natron zu Krystallen und diese scheinen mit den vorigen identisch zu sein, weil sich die darin enthaltene organische Substanz wie die eben erwähnte verhält. Diese Eigenschaften stimmen wenig mit einem Homologon des Bittermandelöls überein.

Wenn man ferner die in der zweifach-schwefligsauren Verbindung enthaltene aldehydartige Substanz mit Salpetersäure oxydirt, so entsteht nicht wieder Alphatoluylsäure, sondern es scheint vielmehr Noad's Toluylsäure zu sein, welche auskrystallisirt.

Weitere vergleichende Versuche, welche der Verf. jetzt anstellt, werden mehr Licht verbreiten.

---

3) *Ueber Brombuttersäure und Oxybutylsäure.*

Die Butylmilchsäure Würtz's ist bekanntlich isomer mit Städeler's Acetoninsäure; ob auch Identität vorhanden sei, wollten C. Friedel und V. Machuca (*Compt. rend. LII, p.* 1027) feststellen. Es gelang ihnen zwar nicht, nach Städeler's Vorschrift mehr als ungenügende Quantitäten der Acetoninsäure zu gewinnen, doch schliessen sie aus dem Ansehen der Krystalle, dass in der That Identität beider Säuren vorhanden sei.

Um dagegen auf andere Art zur Acetoninsäure zu gelangen, versuchten sie die Umwandlung der Buttersäure, aus welcher sich jene auf dieselbe Art bilden könnte, wie die Glykolsäure aus der Essigsäure. Nach einigen vergeblichen Versuchen, Chlorbuttersäure zu bereiten, stellten die Verf. Brombuttersäure dar und zerlegten dann diese durch Silberoxyd in wässriger Umgebung. Auf diese Weise gewannen sie in der That eine Säure von der Zusammensetzung der Butylmilchsäure und Acetoninsäure $C_8H_4O_6$, die aber ganz andere Eigenschaften als letztere besass und desshalb von den Verf. *Oxybutylsäure* genannt worden ist. Die Differenz machte sich in Folgendem bemerklich:

Das Zinksalz der neuen Säure $C_8H_3ZnO_6$ scheidet sich in harten Warzen von ganz anderem Ansehen als das der Butylmilchsäure aus und ist weit weniger löslich. Die freie Säure, aus dem Zinksalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, bildet einen Syrup, der nur über Schwefelsäure oder im Vacuo strahlig rosettenartig krystallisirt und äusserst deliquescent ist, während die Krystalle der Butylmilchsäure scharfe luftbeständige Prismen sind.

Es entsteht nun die Frage, ist die Acetoninsäure oder die Oxybutylsäure das wahre Homologon der Milchsäure? und ist die aus dem Propylglykol gewonnene Milchsäure identisch mit der durch Gährung erzeugten?

Die zu ihren Versuchen erforderliche Brombuttersäure, $C_8H_7BrO_4$, erhielten die Verf. sehr leicht, indem sie 1 Aeq. Buttersäure und 2 Aeq. Brom in zugeschmolzenen Röhren bis 130° einige Stunden lang erhitzten. Das bei

der Destillation zwischen 210 und 220° Uebergehende enthält wesentlich die verlangte Säure.

Man darf bei diesem Process die Temperatur nicht bis 160° steigern, sonst bildet sich schon etwas Bernsteinsäure, und steigert man sie gar bis 210°, so besteht der Inhalt der Röhren aus kohliger Materie und Bernsteinsäure.

---

4) *Einige Derivate des Naphthalins. Nitroxynaphthalinsäure. Oxynaphthylamin.*

Auf dieselbe Weise, wie die Phenylsäure leicht in Rosolsäure übergeführt werden konnte, gelang es auch L. Dusart (*Compt. rend. LII, p.* 1183), dem Nitronaphthalin Sauerstoff zuzuführen und ein sehr einfaches Oxydationsproduct daraus zu erzeugen, was mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln bisher nicht gelungen war.

Vermischt man 1 Th. Nitronaphthalin mit 1 Th. Kalihydrat (in möglichst wenig Wasser gelöst) und 2 Th. gelöschtem Kalk und erhitzt die pulvrige Masse in einer Retorte, durch welche ein Strom Luft oder Sauerstoff geleitet wird, bis 140° viele Stunden lang, so oxydirt sich das Nitronaphthalin und die gelbe Masse enthält alsdann ein Salz der *Nitroxynaphthalinsäure.* Man darf bei diesem Process nicht das Kali- durch Natronhydrat und den Kalk etwa durch Sand ersetzen wollen, auch ist der Sauerstoff dabei unerlässlich.

Wird der Retorteninhalt mit Wasser behandelt, so zieht dieses mit röthlichgelber Farbe das Kalisalz der Säure aus, und durch Zusatz von stärkeren Säuren scheidet sich die Nitroxynaphthalinsäure als eine schön gelbe geruchlose Masse aus, die getrocknet heftig die Nasenschleimhaut reizt. Sie schmilzt bei 100°, ist nicht flüchtig, löst sich in Wasser, Weingeist, Holzgeist und Essigsäure und krystallirt aus letzterer in schönen goldgelben Nadeln.

Die Zusammensetzung derselben ist in Uebereinstimmung mit den Analysen ihrer Baryt-, Blei- und Kupfer-Salze: $\dot{H}C_{20}H_7(NO_4)O$, sie ist also einbasig und entstand

aus dem Nitronaphthalin durch Aufnahme von 1 Aeq. Sauerstoff.

Das Färbevermögen dieser Säure ist sehr stark und wird vortheilhaft verwerthet werden können.

Mit Alkalien bildet sie intensiv gefärbte krystallisirbare und sehr leicht lösliche Salze, welche durch doppelte Zersetzung mit Metallsalzen verschieden gefärbte Niederschläge liefern. Mit zweifach-schwefligsaurem Natron vereinigt sie sich zu einem farblosen Salz, in feinen Nadeln anschiessend. Salpetersäure greift sie heftig an, wandelt sie in Oxalsäure und ein rothes Harz und dieses schliesslich in Phtalsäure um.

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt sie sich sogleich und entwickelt schweflige Säure; durch energische Reductionsmittel geht sie in eine schwache Base, das Oxynaphthylamin, über.

Das *Oxynaphthylamin* hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}NO_2$, wie sich aus der Analyse der salzsauren Verbindung $C_{20}H_{10}NO_2HCl$ und des Platindoppelsalzes ergiebt. Es kann im freien Zustande nicht bestehen, ohne sich schnell zu färben; mit Alkalien wird es schwärzlichgrün. Seine Salze haben eine ähnliche Eigenschaft. Mit Kalilauge erhitzt entwickelt es Ammoniak, löst sich mit intensiv grüner Farbe, und Säuren fällen daraus eine rothviolette Säure.

Die salpetrigsauren Alkalien zersetzen die neutrale Lösung des Chlorwasserstoffsalzes unter Stickstoffentwickelung und farblose noch nicht untersuchte Krystalle scheiden sich aus.

---

5) *Ueber die Bildung der Kupferlasur.*

H. Debray (*Compt. rend. XLIX*, *p.* 218) gelang die künstliche Bildung der Kupferlasur ziemlich leicht durch Einwirkung von Kreide auf gelöstes salpetersaures Kupferoxyd in verschlossenen Röhren. Die Reaction geht bei gewöhnlicher Temperatur und unter ziemlich schwachem Druck vor sich, der nie 7—8 Atmosphären überstieg und bisweilen bis auf 3 sank.

Zur Ausführung des Versuchs nimmt man eine 20—25 Mm. weite, an einem Ende zugeschmolzene Röhre, bringt in diese Stückchen von Kreide und Krystalle von salpetersaurem Kupferoxyd, die in dem Verhältniss abgewogen sind, dass der Druck des entweichenden Gases in Bezug auf die Grösse der Röhre nicht eine bestimmte Anzahl von Atmosphären übersteigt. Man wendet stets die Kreide in Ueberschuss an. Alsdann bringt man in die Röhren ein Quecksilbermanometer, zieht sie in der berechneten Höhe etwas aus, giesst durch einen ausgezogenen Trichter Wasser in dieselbe und schmilzt sie zu; da das Kupfersalz sich ziemlich langsam löst, so ist während des Zuschmelzens kein Verlust an Gas, also kein Herabsinken des Druckes zu befürchten. Man kann auch die trocknen Substanzen in die Röhren bringen, und das Wasser in eine kleinere Röhre eingeschlossen, zufügen, dann zuschmelzen. Wendet man nun den ganzen Apparat um, so fliesst das Wasser aus der kleinen Röhre aus und mischt sich mit den Substanzen.

Anfangs bedeckt sich die Kreide mit einer grünlichen Substanz, nach und nach und nachdem die Flüssigkeit entfärbt ist, wandelt sich diese grüne Substanz in warzenförmige Krystalle von Lasur um. Das salpetersaure Kupferoxyd wird in Berührung mit der Kreide zu dreibasischem Salz:



$$3(CuO, NO_5) + 2(CaO, CO_2) = 3CuO, NO_5 + 2(CaO, NO_5) + 2CO_2.$$

Ist einmal das neutrale salpetersaure Kupferoxyd verschwunden, so bleiben dreibasisches salpetersaures Kupferoxyd und in Kohlensäure gelöster kohlensaurer Kalk in Berührung, welche die Lasur nach folgender Gleichung bilden:



$$3CuO, NO_5 + CaO, 2CO_2, HO = 3CuO, 2CO_2, HO + CaO, NO_5.$$

Kohlensaurer Kalk kann nicht durch Alkalicarbonate ersetzt werden. Mischt man z. B. dreibasisches salpetersaures Kupferoxyd mit überschüssigem doppelt-kohlensauren Natron und etwas Wasser zu einem Teig und erhitzt diesen in zugeschmolzener Röhre auf ungefähr 160°, so erhält man eine gut krystallisirte sehr schön blau gefärbte Substanz vom Ansehen der Lasur, die aber nach dem Waschen mit kaltem Wasser die Zusammensetzung $CuO, CO_2 + NaO, CO_2$

zeigte. Es ist diess das erste Beispiel eines wasserfreien und durch Wasser nicht zersetzbaren Doppelcarbonats von Kupfer.

Doppelt-kohlensaures Kali giebt gleichfalls ein krystallisirtes blaues Product, das aber durch Wasser ausserordentlich leicht zersetzt wird,

In diesem letzteren Versuche kann man statt des dreibasisch-salpetersauren Kupferoxyds auch kohlensaures anwenden, es muss nur immer das Alkalicarbonat im Ueberschuss vorhanden sein.

Versuche, die Lasur nachzubilden durch Einwirkung von Kohlensäure bei hohem Druck (10—14 Atmosphären) auf gewöhnliches kohlensaures Kupferoxyd oder auf Malachit mit oder ohne Zusatz von kohlensaurem Kalk gaben kein Resultat.

Schliesslich erwähnt der Verf., dass sein Verfahren zur Nachbildung der Lasur wesentlich verschieden ist von dem, nach welchem Becquerel vor zwei Jahren Lasur künstlich erzeugt hat.

---

6) *Wirkung verschiedener Reagentien auf Jodkalium.*

G. Ubaldini hat im Laboratorium zu Pisa unter de Luca's Leitung das Verhalten des Jodkaliums zu verschiedenen Körpern geprüft und folgende Resultate erhalten (*Compt. rend. t. XLIX, p.* 306):

Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur an freier Luft salpetersaures Ammoniak und neutrales Jodkalium innig mischt, so färbt sich die Masse gelb und Stärkekleister wird blau, es ist also freies Jod in der Masse vorhanden. Ebenso wirkt käufliche Borsäure. Beide Körper machen beim Kochen mit concentrirter Jodkaliumlösung Jod aus dieser frei.

Mischt man trocknes salpetersaures Ammoniak oder Borsäure mit Jodkalium und erhitzt in einer verschlossenen Röhre, so entweichen violette Joddämpfe, ganz ebenso wirken schwefelsaures, oxalsaures, kohlensaures oder chlor-

wasserstoffsaures Ammoniak, Phosphorsalz, schwefelsaures, salpetersaures, phosphorsaures oder borsaures Natron, käufliches Kochsalz, Chlorkalium oder Chlorcalcium, schwefelsaures Kali, schwefelsaure Magnesia, salpetersaurer Kalk und Kieselsäure.

Die Zersetzung durch diese Substanzen tritt aber nicht immer bei derselben Temperatur ein; während z. B. die Kieselsäure dasselbe erst bei Schmelzhitze des Glases zersetzt, geben Borsäure, Kochsalz, salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Natron schon bei schwacher Hitze mit Jodkalium violette Dämpfe.

Oxalsaures Ammoniak zerlegt das Jodür wenn es sich selbst zu zersetzen beginnt; kohlensaures Ammoniak und Chlorammonium schmelzen mit Jodkalium bei schwacher Hitze zu einer gelben Flüssigkeit zusammen, die in Berührung mit der Luft violette Dämpfe entwickelt. Phosphorsalz, salpetersaurer Kalk, Chlorcalcium, die Sulfate von Ammoniak, Magnesia und Natron, phosphorsaures und borsaures Natron zersetzen das Jodkalium in hoher Temperatur, so dass fast erst in der Rothgluth violette Dämpfe erscheinen.

Schwefelsaurer, phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk zersetzen durch Wirkung der Wärme in der Luft das Jodkalium theilweise; Manganüberoxyd entwickelt aber schon durch blosse Wärme alles Jod daraus.

Kohlensaures und salpetersaures Kali oder Natron üben durchaus keine Wirkung auf Jodkalium aus.

Cantu hat angegeben, dass das Jodkalium in einem Strome trocknen Stickstoffs beim Erhitzen zersetzt wird, Ubaldini erhielt aber bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs nicht die geringste Entwickelung violetter Dämpfe.

XXVI.

Ueber die Nitrification.

Von

C. F. Schönbein.

Es wird wohl kein Chemiker in Abrede stellen, dass die Oxydationsstufen des Stickstoffs zu den wichtigsten Verbindungen der Chemie gehören und desshalb eine genaue Kenntniss ihrer Bildungsweisen höchst erwünscht sei. Der ausgedehnten Anwendung halber, welche man von der Salpetersäure und einigen ihrer Salze macht, bietet namentlich die Nitrification noch ein hohes praktisches Interesse dar, wesshalb dieselbe auch schon seit lange Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen ist. Und man darf wohl sagen, dass eine nicht kleine Zahl wichtiger hierauf sich beziehender Thatsachen ermittelt worden ist, von Priestley's und Cavendish's Zeiten an bis auf unsere Tage herab. Aber immer noch, denke ich, haben wir den merkwürdigen Vorgang der Salpeterbildung nicht vollständig erkannt und lassen daher unsere Erklärungen darüber auch noch Vieles zu wünschen übrig.

Diese Lückenhaftigkeit hat mich veranlasst, in neuester Zeit eine Reihe von Versuchen über die Nitrification anzustellen, und da ich glaube, dass die dabei gewonnenen Ergebnisse zur genauern Kenntniss dieses chemischen Vorganges Einiges beitragen dürften, so erlaube ich mir, dieselben hier vorzulegen, um so eher, als sie sich, zum Theil wenigstens, an meine bisherigen Arbeiten über den Sauerstoff eng anschliessen. Zum besseren Verständniss der von mir ermittelten neuen Thatsachen wird es zweckdienlich sein, zuerst die Mittel anzugeben, deren ich mich bei meinen Untersuchungen bedient habe, und welche es möglich gemacht, einige wichtige mit der Nitrification zusammenhängende Vorgänge kennen zu lernen.

I.

Ueber die empfindlichsten Reagentien auf die salpetrige Säure und Salpetersäure, die Nitrite und Nitrate.

Die *salpetrige Säure*, oder was man sonst so nennt, wie auch die Untersalpetersäure mit Wasser gemischt, liefert eine Flüssigkeit, welche meinen Versuchen gemäss ein oxydirendes Vermögen besitzt, viel grösser als dasjenige, das einem gleich wasserreichen Salpetersäuregemisch zukommt, so dass das letztere auf manche oxydirbaren Substanzen gar nicht mehr einwirkt, welche von Ersterem noch auf das Lebhafteste oxydirt werden. Eine Materie dieser Art ist das Jodkalium, wesshalb dasselbe auch in Verbindung mit Stärkekleister als höchst empfindliches Reagens auf NO_3 und NO_4 dienen kann.

Wasser mit einem Zehntausendstel NO_3 oder NO_4 vermischt, färbt für sich allein den Jodkaliumkleister augenblicklich blauschwarz; Wasser mit einem Hunderttausendstel Säure ebenso, bei Anwesenheit von etwas Schwefelsäure; ja SO_3-haltiges Wasser, dem nur ein Millontel einer jener Säuren zugefügt worden, vermag den besagten Kleister, wenn auch nicht mehr augenblicklich, doch bald noch deutlich zu bläuen. Die grössere Empfindlichkeit, welche der Jodkaliumkleister bei Anwesenheit von SO_3 gegen die stark verdünnten Säuregemische zeigt, rührt ohne Zweifel davon her, dass die Schwefelsäure die Bildung von Kalinitrit verhindert und desshalb das in ihnen enthaltene oxydirende Agens gänzlich zur Zersetzung des im Kleister vorhandenen Jodkaliums dienen kann.

Salpetersäure von 1,35 und völlig frei von NO_4, auch nur mit wenigen Raumtheilen Wasser vermischt, vermag für sich allein (bei gewöhnlicher Temperatur) das Jodkalium schon nicht mehr sofort zu zersetzen und daher auch den mit diesem Salze versetzten Kleister nicht mehr zu bläuen. Die gleiche Säure, mit dem hundertfachen Volumen Wasser verdünnt, welche also für sich allein den Jodkaliumkleister noch weniger bläut, thut diess jedoch augenblicklich, wenn in das Gemisch ein Zinkstäbchen

eingeführt wird. Tausendfach verdünnte SO_3-haltige Säure bläut unter den gleichen Umständen den Kleister noch sehr rasch und selbst Wasser, das nur ein Zehntausendstel unserer Säure enthält und mit einiger Schwefelsäure versetzt ist, färbt unter Beihülfe des Zinks den Kleister ziemlich bald violett und in 1½ Stunden tiefblau, während der gleiche Kleister blos mit SO_3-haltigem Wasser vermischt, im Laufe dieser Zeit nur schwach violett gefärbt erscheint. Der Einfluss der Schwefelsäure beruht auch in dem vorliegenden Falle wohl darauf, dass sie die Bildung eines Nitrites und Nitrates verhindert und somit nach und nach alle vorhandene Salpetersäure durch das Zink auf diejenige Oxydationsstufe des Stickstoffs zurückgeführt wird, welche aus dem Jodkalium, selbst bei Anwesenheit von viel Wasser, Jod abzuscheiden vermag.

Da die obigen Angaben auf eine Säure von 1,35 sich beziehen und eine solche nur etwa 44 p.C. NO_5 enthält, so ersieht man hieraus, dass mit Hülfe unseres Reagens wenigstens noch ein Zwanzigtausendstel Salpetersäure im Wasser sich erkennen lässt. Kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass der bei solchen Versuchen anzuwendende Jodkaliumkleister durch verdünnte Schwefelsäure durchaus nicht gebläut werden darf.

Nitrite. Wasser, das nur ein Zehntausendstel Kalinitrites enthält und mit SO_3 schwach angesäuert ist, färbt den Jodkaliumkleister augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit blau; gleich gesäuertes Wasser mit einem Hunderttausendstel Nitrites thut diess in wenigen Secunden, und selbst Wasser, welches neben SO_3 nur ein Milliontel Nitrites enthält, vermag den besagten Kleister im Laufe weniger Minuten noch augenfälligst zu bläuen, aus welchen Angaben hervorgeht, dass es wohl kein anderes Reagens auf die Nitrite geben dürfte, das an Empfindlichkeit dem durch SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister gleich käme.

Nitrate. Das mit chemisch reinem Kalisalpeter bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte und durch verdünnte SO_3 angesäuerte Wasser bläut den Jodkaliumkleister nicht im Mindesten, wohl aber augenblicklich und bis zur Un-

durchsichtigkeit tief beim Umrühren des Gemenges mit einem Zinkstäbchen. SO_3-haltiges Wasser mit einem Hundertstel Salpetergehaltes thut diess in wenigen Secunden, Wasser von einem Fünfhundertstel in einer halben Minute, Wasser von einem Tausendstel in einer Minute und Wasser von einem Fünftausendstel Salpetergehaltes in fünf bis sechs Minuten, natürlich immer unter Beihülfe eines Zinkstäbchens. Selbst ein Zehntausendstel Kalisalpeter lässt sich auf diese Weise im Wasser noch deutlich erkennen, und kaum ist nöthig beizufügen, dass wie dieses Salz, so auch die übrigen Nitrate sich verhalten. Selbstverständlich beruht die Wirksamkeit des Zinks auf der durch dieses Metall bewerkstelligten theilweisen Desoxydation der Salpetersäure, welche mittelst SO_3 aus den Nitraten in Freiheit gesetzt wird. In einem folgenden Abschnitte wird gezeigt werden, dass sich noch viel kleinere Mengen eines Nitrates im Wasser sicher nachweisen lassen.

II.

Ueber das Verhalten der drei Modificationen des Sauerstoffs zu den Nitriten.

Ozonisirter Sauerstoff (⊖). Wird eine verdünnte wässrige Lösung des Kalinitrites mit ozonisirtem Sauerstoff in Berührung gesetzt, so verschwindet Letzterer ziemlich rasch und verwandelt sich das salpetrigsaure Salz in Nitrat, was daran leicht erkannt wird, dass die besagte Lösung den durch SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister nicht mehr zu bläuen vermag. Die gleiche Lösung durch Eindampfen auf ein kleineres Volumen gebracht, färbt den angesäuerten Kleister tiefblau, falls man dieses Gemenge mit einem Zinkstäbchen umrührt, welche Reaction obigen Angaben gemäss die Anwesenheit eines Nitrates anzeigt.

Um von dieser oxydirenden Wirkung des ozonisirten Sauerstoffs sich möglichst rasch und bequem zu überzeugen, hänge man einen Streifen Filtrirpapier, getränkt mit einer Nitritlösung, die nur ein Hundertel Salzes enthält, in ozonisirter Luft auf. Ist diese so stark mit Ozon

beladen, dass darin ein feuchter Streifen Jodkaliumstärkepapier augenblicklich sich schwarzblau färbt, so wird das nitrithaltige Papier, nachdem es nur 10—15 Minuten in der Ozonatmosphäre verweilt hat, den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister nicht mehr bläuen, was zur Genüge beweist, dass in dem Papier auch keine Spur Nitrites mehr enthalten, d. h. dieses Salz vollkommen in Nitrat verwandelt worden ist.

Positiv-activer Sauerstoff (⊕). Meinen neuesten Versuchen gemäss ist eine merkliche Menge freien positiv-activen Sauerstoffs im Wölsendorfer Flussspath enthalten, und ich habe mich desshalb dieses merkwürdigen Minerals zunächst bedient, um das Verhalten des Antozons gegen die Nitrite kennen zu lernen.

Wird eine verhältnissmässig sehr kleine Menge einer stark verdünnten Kalinitritlösung, die aber den SO_3-haltigen Jodkaliumkleister noch tief zu bläuen vermag, mit dem genannten Flussspathe ziemlich lange zusammen gerieben, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit immer noch Nitrit, wie man sich hiervon mittelst des angesäuerten Kleisters leicht überzeugen kann, und diess ist selbst dann noch der Fall, wenn die gleiche Nitritlösung wiederholt mit neuen Portionen des Minerals in der besagten Weise behandelt wird. Diese Lösung enthält nun aber nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxyds, d. h. verhält sich wie reines mit dem Spathe zusammen geriebenes Wasser, welche Thatsache beweist, dass das ⊕ des Minerals, trotz der Anwesenheit des Nitrites, auf das vorhandene Wasser sich wirft und jenes Salz unoxydirt lässt. Eben so wenig wird das gelöste salpetrigsaure Kali durch den mittelst concentrirter Schwefelsäure aus dem Baryumsuperoxyd entbundenen Sauerstoff in Nitrat verwandelt, unter welchen Umständen ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Ich glaube daher aus diesen Thatsachen den Schluss ziehen zu dürfen, dass der freie positiv-active Sauerstoff als solcher gegen die Nitrite gleichgültig sich verhalte.

Gewöhnlicher Sauerstoff (O). So weit meine Versuche bis jetzt gehen, berechtigen sie zu der Annahme, dass der gewöhnliche Sauerstoff als solcher die Nitrite nicht

in Nitrate überzuführen vermöge. In einer geräumigen O-haltigen Flasche befinden sich schon seit einigen Monaten 50 Grm. einer wässrigen Kalinitritlösung, die nur ein Tausendstel Salzes enthält, und obwohl dieselbe täglich zu wiederholten Malen mit dem überstehenden O lebhaft zusammen geschüttelt wird, so besitzt sie doch immer noch das Vermögen, den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen.

Streifen ungeleimten Papiers mit der gleichen Nitritlösung getränkt und getrocknet, hängen ebenfalls schon Monate lang in gewöhnlichem Sauerstoff, enthalten aber immer noch Nitrit. Wenn nun diese so kleine Menge Nitrites in Monaten nicht in Nitrat übergeführt wurde, so ist wenig Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass diess in den nächsten Monaten geschehen, d. h. der gewöhnliche Sauerstoff überhaupt sowohl auf gelöste als feste Nitrite eine oxydirende Wirkung hervorbringen werde.

Wird dagegen ein solches Papier der Einwirkung der frei strömenden atmosphärischen Luft ausgesetzt, so verwandelt sich allerdings das im Streifen enthaltene Nitrit in Nitrat, wie ich mich hiervon durch zahlreiche Versuche zur Genüge überzeugt habe, während diese Umwandlung in eingeschlossener Luft durchaus nicht stattfindet.

Die unter den erwähnten Umständen stattfindende Ueberführung eines Nitrites in Nitrat schreibe ich ohne Bedenken dem atmosphärischen Ozon zu, welches selbstverständlich auf das Nitritsalz wie der künstlich ozonisirte Sauerstoff einwirkt. Ist auch die absolute Menge des jeweilen in der Atmosphäre vorhandenen Ozons nur eine äusserst kleine, selbst wenn sie hiervon das Maximum enthält, so muss doch bei dem fortwährend um das nitrithaltige Papier stattfindenden Wechsel einer solchen Luft deren oxydirender Einfluss auf das salpetrigsaure Salz mit der Zeit sich bemerklich machen, wie wir diess auch an dem Jodkaliumstärkepapier sehen, welches in eingeschlossener Luft niemals, wohl aber in reiner und frei strömender sich bläut. In kalten Wintertagen ist bekanntlich die Luft nicht selten so ozonreich, dass das ihr ausgesetzte Jodkaliumstärkepapier (bei einiger Luftbewegung) schon

im Laufe weniger Stunden tief gebläut wird. In solcher Luft habe ich verflossenen Winter zahlreiche vergleichende Versuche mit kalinitrit- und jodkaliumstärkehaltigen Papierstreifen angestellt und immer gefunden, dass die Schnelligkeit der Bläuung der letzteren gleichen Schritt halte mit der Raschheit der Umwandlung des am Papiere haftenden Nitrites in Nitrat, welches Zusammengehen beider Wirkungen für mich keinen Zweifel darüber übrig lässt, dass sie eine gemeinschaftliche Ursache haben, d. h. die eine und andere Wirkung durch das atmosphärische Ozon hervorgebracht werde.

Besagte Versuche wurden so angestellt, dass ich in eine geräumige lufthaltige Flasche die eine Hälfte eines jodkaliumstärkehaltigen Papierstreifens steckte, die andere Hälfte in die freie Luft ragen liess und das Gefäss dicht verschlossen hielt. In einer anderen gleich beschaffenen Flasche wurde ein nitrithaltiger Papierstreifen aufgehangen und dessen freie Hälfte der gleichen Luft ausgesetzt, welche das Jodkaliumstärkepapier umströmte. Natürlich blieben die eingeschlossenen Hälften völlig unverändert, während die freien Enden die vorhin erwähnten Veränderungen erlitten, rascher oder langsamer, je nach der Beschaffenheit der Atmosphäre. Bläuete sich das Jodkaliumstärkepapier verhältnissmässig rasch, so dass dasselbe schon nach wenigen Stunden ziemlich tief gefärbt erschien, so war das Nitrit nach vierundzwanzigstündiger Aussetzung völlig verschwunden, falls der Papierstreifen mit einer Lösung getränkt worden, die nur ein Tausendstel Nitrites enthielt. Bei langsamerer Bläuung des Ozonpapiers bedurfte auch das andere Papier einer längeren Einwirkung der freien Luft, damit das darin enthaltene Nitritsalz völlig in Nitrat verwandelt wurde.

Dass dem atmosphärischen Ozon auch noch anderweitige Oxydationswirkungen zuzuschreiben seien, ist kaum zu bezweifeln, für gewiss darf aber angenommen werden, dass Nitrite, mögen sie künstlich oder anderartig gebildet worden sein, in der freien Luft nicht bestehen können, ohne allmählich in Nitrate verwandelt zu werden, eine Thatsache, welche für die Theorie der Nitrification

nicht ohne Bedeutung ist und desshalb die Beachtung der Chemiker verdient.

Gebundener ozonisirter Sauerstoff. Dass unter geeigneten Umständen gleich dem freien auch der gebundene ozonisirte Sauerstoff NO_3 in NO_5 überzuführen vermag, werden die nachstehenden Angaben zeigen. Die Superoxyde des Mangans und des Bleis (für mich $MnO + \ominus$ und $PbO + \ominus$) lassen zwar selbst in der Siedhitze das gelöste Kalinitrit unverändert, säuert man aber die Salzlösung mit verdünnter NO_5 u. s. w. an, so wird die Säure des Nitrites zu NO_5 oxydirt unter Bildung von Manganoxydul- oder Bleioxydnitrat. Das Silbersuperoxyd wird bekanntlich von der kalten Salpetersäure anfänglich als solches aufgenommen, indem sie sich tiefbraun färbt; tröpfelt man zu einer solchen Lösung gelöstes Kalinitrit, so entfärbt sie sich rasch unter Bildung von Silberoxyd- und Kalinitrat, wobei das NO_3 des Nitrites zu NO_5 oxydirt wird. Gelöste Uebermangansäure ($Mn_2O_2 + 5\ominus$) oder die Lösung ihres Kalisalzes verhält sich gegen eine Nitritlösung ebenfalls gleichgültig, wird aber das Gemisch mit verdünnter Salpetersäure versetzt, so tritt selbst bei gewöhnlicher Temperatur Entfärbung der Uebermangansäure und des Permanganates ein unter Bildung von Manganoxydul- und Kalinitrat. Wie man sieht, gehören alle die genannten Superoxyde u. s. w. zu der Gruppe der Sauerstoffverbindungen, welche durch das Wasserstoffsuperoxyd desoxydirt werden oder zu den Ozoniden zu zählen sind.

Gebundener positiv-activer Sauerstoff. Wenn obigen Angaben gemäss selbst das freie $\oplus$ es nicht vermag, als solches die Nitrite zu Nitraten zu oxydiren, so ist es wenig wahrscheinlich, dass das gebundene $\oplus$ eine solche Wirkung hervorbringe.

Bekanntlich ist für mich das Wasserstoffsuperoxyd $HO + \oplus$, und meine früheren Versuche schon haben gezeigt, dass diese Sauerstoffverbindung trotz ihres Rufes, ein eminent oxydirendes Agens zu sein, dennoch mit manchen höchst oxydirbaren Materien, z. B. mit Aether, Pyrogallussäure u. s. w. in Berührung stehen kann, ohne auf dieselben merklich oxydirend einzuwirken. Ich finde

nun, dass HO_2 auch gegen die alkalischen Nitrite chemisch gleichgültig sich verhält, wie daraus hervorgeht, dass in einem Gemisch von HO_2 und einer verdünnten Nitritlösung selbst nach wochenlangem Zusammenstehen doch immer noch die beiden Verbindungen sich nachweisen lassen. Besagtes Gemisch mit einigen Tropfen verdünnter SO_3-haltiger Chromsäurelösung vermischt, färbt den damit geschüttelten Aether lasurblau, welche Reaction die Anwesenheit von HO_2 darthut, wie das gleiche Gemisch auch den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut, welche Wirkung das Vorhandensein eines Nitrites beurkundet. Anders verhält sich HO_2 unter Mitwirkung des Platinmohrs. Ist eine hinreichende Menge Wasserstoffsuperoxyds zur Nitritlösung gefügt worden, und wird ein solches Gemisch mit dem besagten Metallpulver geschüttelt, so entwickelt sich hierbei allerdings eine merkliche Menge gewöhnlichen Sauerstoffgases, es wird aber auch gleichzeitig das vorhandene salpetrigsaure Salz in Nitrat verwandelt, wie daraus abzunehmen ist, dass die Flüssigkeit den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister nun nicht mehr zu bläuen vermag.

Die unter diesen Umständen bewerkstelligte Umwandlung eines Nitrites in Nitrat zeigt, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins der positiv-active Sauerstoff gegen gelöste Nitrite gerade so wie der negativ-active Sauerstoff sich verhält, wesshalb ich auch diese Thatsache als einen weiteren Beweis für die Richtigkeit meiner alten Annahme betrachte, gemäss welcher dem Platin das merkwürdige Vermögen zukommt, das ⊕ des Wasserstoffsuperoxyds in ⊖ umzukehren. Nach meiner Annahme befindet sich das zweite Sauerstoffäquivalent des Baryumsuperoxyds im positiv-activen Zustande, und wenn nun ⊕ als solches NO_3 nicht zu Salpetersäure zu oxydiren vermag, so sollte sich auch BaO + ⊕, mit einer Nitritlösung und verdünnter Salpetersäure u. s. w. zusammengebracht, anders verhalten, als diess MnO + ⊖, PbO + ⊖ u. s. w. unter den gleichen Umständen thun. Die Erfahrung lehrt nun, dass dem auch so ist. Trägt man in ein Gemisch verdünnter Salpetersäure und Nitritlösung Baryumsuperoxyd ein, so

bildet sich Wasserstoffsuperoxyd und bleibt das vorhandene salpetrigsaure Salz unverändert, wie aus folgenden Thatsachen erhellt. Aether, mit diesem Gemische geschüttelt, wird durch Chromsäurelösung lasurblau gefärbt, was beweist, dass er HO_2 enthält, und es vermag die mit Aether geschüttelte Flüssigkeit den angesäuerten Jodkaliumkleister noch auf das Tiefste zu bläuen, woraus die Anwesenheit eines Nitrites hervorgeht. Wie sich BaO_2 verhält, so auch die Superoxyde des Kaliums und Natriums, d. h. diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche ich Antozonide nenne. Es wird wohl kaum nöthig sein, hier ausdrücklich zu bemerken, dass ich das erwähnte so ungleiche Verhalten verschiedener Superoxyde gegen NO_3 als einen weiteren Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme betrachte, gemäss welcher der in ihnen enthaltene Sauerstoff in verschiedenen Zuständen sich befindet.

III.

Ueber die Umwandlung der alkalischen Nitrate in Nitrite.

Schon längst weiss man, dass die alkalischen Nitrate bei höherer Temperatur unter Sauerstoffverlust in Nitrite übergeführt werden; unbekannt ist aber meines Wissens bis jetzt die Thatsache gewesen, dass die gleichen salpetersauren Salze auch auf nassem Wege und selbst bei gewöhnlicher Temperatur in Nitrite umgewandelt werden können, unter welchen das Ammoniaknitrat sich ganz besonders auszeichnet.

Rührt man die kalte Lösung dieses Salzes mit wenige Augenblicke mit einem Cadmiumstäbchen um, so hat sie bereits das Vermögen erlangt, SO_3-haltigen Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen, und setzt man das Umrühren einige Minuten lang fort, so fällt HS aus der Flüssigkeit schon merkliche Mengen Schwefelcadmium und Kali- oder Natronlösung Cadmiumoxydhydrat, wie dieselbe auch den widrigen Geschmack der Cadmiumsalze zeigt und das Curcumapapier bräunt. Hat man zertheiltes Cadmium einige Tage lang auf die Nitratlösung einwirken lassen, und wird Letzteres nun bei mässiger Temperatur

zur Trockniss abgedampft, so entbindet sich während dieses Vorganges Ammoniak unter reichlicher Ausscheidung von Cadmiumoxydhydrat, und zieht man den erhaltenen Rückstand mit Wasser aus, so wird eine Lösung erhalten, die von dem genannten Oxyd abfiltrirt und langsam eingedampft ein farbloses Salz zurücklässt, welches höchst widrig schmeckt, in Wasser sich löst, mit HS Schwefelcadmium erzeugt, beim Zufügen von Kalilösung einen Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat giebt und dessen verdünnteste Lösung den durch SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut. Beim Uebergiessen des Salzes mit concentrirter Schwefelsäure findet ein heftiges Aufbrausen statt und entwickeln sich dicke Dämpfe von Untersalpetersäure. Alle diese Reactionen lassen keinen Zweifel darüber walten, dass dieses Salz salpetrigsaures Cadmiumoxyd sei, und zeigen somit, dass das Cadmium dem Ammoniaknitrate Sauerstoff entzieht und ein Theil des hierdurch gebildeten Metalloxyds mit NO_3, ein anderer Theil mit Ammoniak zu löslichen Verbindungen zusammentritt.

Aehnlich dem Cadmium, nur etwas langsamer, wirkt das Zink auf gelöstes salpetersaures Ammoniumoxyd ein, wie schon daraus erhellt, dass die mit einem reinen Zinkstäbchen einige Minuten lang umgerührte Salzlösung den SO_3-haltigen Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut. Um diese reducirende Wirkung des Metalles in augenfälligster Weise hervorzubringen, übergiesse man amalgamirte Zinkspähne mit einer etwas concentrirten Lösung unseres Nitrates und lasse bei gewöhnlicher Temperatur das Ganze einige Tage lang unter jeweiligem Schütteln zusammen stehen. Während dieser Zeit bildet sich eine reichliche Menge Zinkoxyds und zeigt sich im verschlossenen Gefässe ein deutlicher Ammoniakgeruch, wie auch die vom Amalgam abgegossene Flüssigkeit das Curcumapapier stark bräunt. Kaum brauche ich zu sagen, dass dieselbe den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Stärkste bläut, welche Reaction die Anwesenheit eines Nitrites sicher genug anzeigt. Die vom Amalgam abfiltrirte Flüssigkeit

entbindet beim Abdampfen fortwährend Ammoniak, unter Ausscheidung von Zinkoxyd.

Bei der sonstigen zwischen Zink und Cadmium bestehenden Aehnlichkeit sollte man vermuthen, dass auch bei der Einwirkung des ersteren Metalles auf das gelöste Nitrat Zinknitrit entstehen würde, was aber nicht der Fall ist; ich wenigstens habe bis jetzt dieses Salz noch nicht auffinden können, und es rühren die Nitritreactionen der mit dem Zinkamalgam behandelten Nitratlösung von salpetrigsaurem Ammoniak her.

Auch die übrigen in Wasser gelösten alkalischen Nitrate werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Cadmium und Zink unter Bildung der Oxyde dieser Metalle zu Nitriten reducirt. Lässt man die Lösungen salpetersauren Kalis, Natrons, Lithions, Baryts, Strontians, Kalks und der Bittererde in Probegläschen mit Cadmium- oder Zinkstäbchen einige Zeit zusammen stehen, so werden sie alle den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläuen, wie überhaupt alle Nitritreactionen hervorbringen.

Selbstverständlich erfolgt diese Reduction der Nitrate zu Nitriten bei erhöhter Temperatur rascher als bei gewöhnlicher. Lässt man gelösten Kalisalpeter mit amalgamirten Zinkspähnen unter jeweiliger Ergänzung des verdampften Wassers einige Stunden zusammen sieden, so wird derselbe zum grössten Theil in Nitrit verwandelt sein, wie daraus erhellt, dass er mit Silberlösung einen reichlichen Niederschlag salpetrigsauren Silberoxyds liefert.

Was die reducirende Wirksamkeit der übrigen Metalle betrifft, so habe ich bis jetzt nur das Blei, Kalium und Natrium näher darauf geprüft und gefunden, dass auch sie die Nitrate in Nitrite überzuführen vermögen. Lässt man ein Bleistäbchen mit gelöstem Ammoniaknitrat einige Zeit in Berührung stehen, so zeigt die Flüssigkeit das Vermögen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, und wirft man auf eine Salpeterlösung Stückchen von Kalium oder Natrium, so wird während der Oxydation dieser Metalle ebenfalls Nitrit gebildet. Am Eisen, Zinn und Alu-

minium habe ich keine solche reducirende Wirksamkeit wahrnehmen können.

Dass auch die gelösten Nitrate noch anderer als der alkalischen Oxyde, z. B. diejenigen des Zinks und Cadmiums, durch diese Metalle in Nitrite verwandelt werden, bedarf kaum ausdrücklicher Erwähnung, und eben so wenig die Thatsache, dass diese Reductionen, alles Uebrige sonst gleich, noch rascher als diejenige der alkalischen Nitrate erfolgen. Die Lösung des salpetersauren Zinks z. B. braucht nur einige Secunden mit einem Stäbchen dieses Metalles umgerührt zu werden, um schon die Nitritreaction in augenfälligster Weise hervorzubringen, und wie man leicht einsieht, ist eine Folge hiervon, dass bei der Einwirkung des Zinks oder Cadmiums auf die Salpetersäure neben den Nitraten auch noch Nitrite entstehen, falls nämlich die Metalle bei dieser Reaction im Ueberschuss vorhanden sind.

Bei dieser Gelegenheit darf ich nicht unerwähnt lassen dass mit Hülfe des Zinks oder Cadmiums die kleinsten Mengen eines Nitrates in Wasser nachgewiesen werden können, dadurch nämlich, dass ein solches Salz mittelst der genannten Metalle zu Nitrit reducirt wird. Enthält ein Wasser auch nur ein Tausendstel Procent oder noch weniger irgend eines Nitrates und schüttelt man ein solches Wasser einige Minuten lang mit einer gehörigen Menge amalgamirter Zinkspähne zusammen, so wird dasselbe den SO_3-haltigen Jodkaliumkleister schon merklich stark bläuen. Aufkochen des Wassers mit dem Amalgam führt noch rascher zum Ziel.

Das Wasser meines Laboratoriums wird aus den eine halbe Stunde von der Stadt entfernten Bergen hergeleitet, enthält die gewöhnlichen Bestandtheile der aus Kalkgebirgen entspringenden Quellen und hat bis jetzt für nitratfrei gegolten. Schüttle ich nun eine verhältnissmässig kleine Menge desselben nur fünf Minuten lang mit Zinkamalgam zusammen, so wird es schon den angesäuerten Jodkaliumkleister merklich stark bläuen, welche Reaction selbstverständlich von dem Nitrit herrührt, welches durch die reducirende Wirkung des Zinks aus dem im Wasser

enthaltenen Nitrat entsteht. Ich zweifle keinen Augenblick, dass bei Anwendung des erwähnten Verfahrens in einer grossen Anzahl von Quellen, wo nicht in allen, Nitrate sich werden auffinden lassen, in welchem bis jetzt keine solche vermuthet worden sind, wesshalb dasselbe die Beachtung der analytischen Chemiker wohl verdienen dürfte. Mir wenigstens ist kein anderes Mittel bekannt, durch welches so kleine Mengen eines Nitrates mit gleicher Leichtigkeit sich entdecken lassen.

Zu seiner Zeit ist von mir gezeigt worden, dass beim Schütteln des Zinkamalgams u. s. w. mit Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff neben Zinkoxyd auch Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde. Ich finde nun, dass die Anwesenheit eines Nitrates im Wasser die Bildung von HO_2 nicht verhindert und somit gleichzeitig und neben einander Oxydations- und Reductionsvorgänge stattfinden. Wasser wird zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt und Nitrat zu Nitrit reducirt, wie schon daraus erhellt, dass das mit gewöhnlichem Sauerstoff und Zinkamalgam nur kurze Zeit zusammen geschüttelte nitrathaltige Wasser den reinen Jodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung aufs Tiefste bläut, und dasselbe Wasser mit dem besagten Kleister vermischt, unter Mithülfe verdünnter Schwefelsäure die gleiche Reaction hervorbringt. Dass Wasserstoffsuperoxyd neben Nitrit sich bildet, kann nicht mehr auffallend erscheinen, nachdem ich weiter oben der Thatsache erwähnt habe, dass HO_2 gegen die gelösten Nitrite chemisch gleichgültig sich verhalte.

Aber nicht nur metallische Substanzen vermögen die gelösten Nitrate in Nitrite zu verwandeln, es kann diese Reduction auch durch nichtmetallische Materien bewerkstelligt werden und namentlich durch den Wasserstoff im nascirenden Zustande. Auch hiervon in einfachster Weise sich zu überzeugen, stelle man eine mit Kalisalpeterlösung gefüllte und unten mit Blase verschlossene Röhre in ein Becherglas, das SO_3-haltiges Wasser oder ebenfalls gelösten Salpeter enthält, und führe in die Röhre die negative — in das äussere Gefäss die positive Elektrode einer

Säule ein. Ist der Strom derselben auch nur kurze Zeit durch diese Flüssigkeiten gegangen, so besitzt die mit der negativen Elektrode in Berührung gestandene Nitratlösung die Fähigkeit, den angesäuerten Jodkaliumkleister bis zur Undurchsichtigkeit tief zu bläuen, woraus erhellt, dass der elektrolytisch ausgeschiedene Wasserstoff das Kalinitrat mit Leichtigkeit zu Nitrit reducirt. Selbstverständlich verhalten sich die übrigen Nitrate in gleicher Weise, und bemerken will ich noch, dass selbst der luftförmige Wasserstoff, obwohl ungleich langsamer, diese Reduction zu bewerkstelligen vermag, wie daraus abzunehmen, dass Salpeterlösung, längere Zeit mit dem erwähnten Gas in Berührung gestanden, den SO_3-haltigen Jodkaliumkleister merklich stark bläut, was bekanntlich die reine Nitratlösung nicht thut.

Mir vorbehaltend, später mit grösserer Einlässlichkeit auf den Gegenstand zurückzukommen, will ich hier nur beiläufig bemerken, dass eine nicht kleine Zahl organischer Substanzen die gelösten alkalischen Nitrate zu Nitriten reduciren und in diesem Falle sämmtliche pflanzlichen und thierischen Albuminate, Leim und die meisten Kohlenhydrate sind, unter welchen namentlich die Stärke, der Milch- und Stärkezucker sich auszeichnen, während der Rohrzucker so gut als unthätig sich verhält. Um sich von der Richtigkeit dieser Angaben zu überzeugen, braucht man nur die genannten Substanzen mit gelöstem Kalisalpeter zusammenzubringen und das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst zu überlassen, und man wird finden, dass nach Tagen oder Wochen eine so beumständete Nitratlösung den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut und die anderweitigen Nitritreactionen hervorbringt. Am besten eignen sich zu diesen Versuchen der Leim und die Stärke.

Mit dieser reducirenden Wirksamkeit der Stärke hängt eine von mir häufig beobachtete und für mich lange unerklärbar gebliebene Erscheinung zusammen. Verdünnter jodkaliumhaltiger Kleister mit vollkommen reinem Wasser dargestellt, wird durch verdünnte Schwefelsäure durchaus nicht gebläut werden, wie alt er auch sein mag. Bedeutet

ich mich aber zur Bereitung dieses Reagens meines Brunnenwassers, so bläut sich ein solcher Kleister oft schon nach einem Tage, manchmal erst später, bei seiner Vermischung mit verdünnter Salpetersäure. So lange ich nicht wusste, dass besagtes Brunnenwasser kleine Mengen eines Nitrates enthalte und die Stärke allmählich reducirend auf dieses Salz einwirke, war es unmöglich, von erwähnter Bläuung mir Rechenschaft zu geben. Da in vielen Fällen der Jodkaliumkleister ein so wichtiges Prüfungsmittel ist, so ergiebt sich aus dem Gesagten, dass derselbe immer mit reinstem Wasser zu bereiten ist, wenn seine Reactionen nicht zu irrigen Schlüssen führen sollen.

Aus voranstehenden Angaben geht hervor, dass wie die alkalischen Nitrite leicht in Nitrate, ebenso diese Salze in Nitrite sich überführen lassen, die Einen dadurch, dass man ihnen verbindungsfähigen Sauerstoff zuführt, die Anderen, dass man ihnen dieses Element wieder entzieht, was deutlich genug zeigt, dass zwei Sauerstoffäquivalente der alkalischen Nitrate in einem Zustande sich befinden, verschieden von demjenigen, in welchem der Rest des Sauerstoffgehaltes dieser Salze darin existirt.

IV.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zum Ammoniak unter dem Berührungseinflusse der Oxyde des Kupfers und des Nickels.

Der gewöhnliche Sauerstoff verhält sich bei gewöhnlicher Temperatur völlig gleichgültig gegen das Ammoniak, während unter den gleichen Umständen der ozonisirte Sauerstoff nicht nur auf den Wasserstoff, sondern auch den Stickstoff der besagten Verbindung oxydirend einwirkt und mit demselben Salpetersäure bildet, woher es kommt, dass Ozon mit wässrigem Ammoniak Ammoniaknitrat liefert.

Meinen früheren Versuchen gemäss wird unter dem Einflusse des Platinmohrs auch der gewöhnliche Sauerstoff befähigt, die Elemente des Ammoniaks schon in der Kälte zu oxydiren und mit dessen Stickstoff salpetrige Säure zu

erzeugen, wie ich auch vor einigen Jahren zeigte, dass fein zertheiltes Kupfer in einem noch höheren Grade das Vermögen besitze, schon bei gewöhnlicher Temperatur O zur Oxydation des Ammoniaks, d. h. zur Bildung der letztgenannten Säure anzuregen (man sehe hierüber die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft von Basel, I. Vol. p. 482. 1857; dies. Journ. LXX, 129). Aus nachstehenden Angaben wird erhellen, dass die beiden Oxyde des Kupfers wie das Metall selbst sich verhalten, d. h. auch sie es vermögen, den gewöhnlichen Sauerstoff gegenüber dem Ammoniak thätig zu machen.

Kupferoxydul. Schon längst weiss man, dass das Kupferoxydul in kaustischem Ammoniak sich löse und diese Flüssigkeit, mit gewöhnlichem Sauerstoff zusammengebracht, sich rasch bläue, welche Farbenveränderung man natürlich der Oxydation des gelösten Oxyduls zu Oxyd zuschrieb, und wesshalb die unter diesen Umständen erhaltene blaue Flüssigkeit als eine Lösung von Kupferoxydammoniak angesehen wurde.

Berzelius schon erwähnt, dass abgeschlossen von der Luft das reine Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak unlöslich sei, beim Zufügen eines Ammoniaksalzes aber sofort eine tiefblaue Flüssigkeit entstehe, aus welcher Thatsache der schwedische Chemiker den Schluss zog, dass das, was man bis dahin als gelöstes Kupferoxydammoniak betrachtet hatte, Auflösungen basischer Kupferdoppelsalze in Ammoniak seien.

Giebt es aber nach dieser Annahme kein Kupferoxydammoniak, so kann diese Verbindung auch nicht aus dem gelösten Kupferoxydulammoniak und reinem Sauerstoff entstehen. Da jedoch die Erfahrung lehrt, dass das Kupferoxydulammoniak in Berührung mit reinstem O sehr rasch tief lasurblau sich färbt, so fragt es sich, welcher Kupferverbindung die besagte Flüssigkeit ihre blaue Färbung verdanke. Die Sache verhält sich einfach so: während der Umwandlung des Kupferoxyduls in Oxyd wird auch ein Theil des Ammoniaks zu Wasser und salpetriger Säure oxydirt, welche letztere mit anderem Ammoniak und dem

gebildeten Kupferoxyd zu einem in kaustischem Ammoniak löslichen Doppelsalze sich verbindet.

Ehe ich über diese Nitritbildung Näheres angebe, bringe ich in Erinnerung, dass nach meinen Erfahrungen es kein empfindlicheres Reagens auf die salpetrigsauren Salze giebt, als den mit verdünnter SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister, welcher durch die Nitrite augenblicklich auf das Tiefste gebläut wird, auch wenn sie nur spurweise vorhanden sind.

Ich füge noch bei, dass zu den sehr empfindlichen Reagentien auf die Nitrite auch die wässrige Uebermangansäure oder die Lösung ihres Kalisalzes gehört. Für sich allein wirken zwar diese Substanzen nicht auf einander ein, wohl aber augenblicklich bei Anwesenheit einer freien Säure, z. B. von SO_3, unter welchen Umständen die Uebermangansäure entfärbt, d. h. zu Manganoxydul reducirt und NO_3 zu NO_5 oxydirt wird. Selbst sehr kleine Mengen eines Nitrites in einer mit SO_3 angesäuerten Lösung enthalten, lassen sich noch an der sofort eintretenden Entfärbung der gelösten Uebermangansäure erkennen.

Schüttelt man in einer litergrossen O-haltigen Flasche einige Gramme fein geriebenen Kupferoxyduls mit 30 bis 40 Grm. kaustischen Ammoniaks zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit rasch blau und hat die Einwirkung der erwähnten Substanzen auf einander nur wenige Minuten gedauert, so lässt sich mit Hülfe unseres Reagens schon das Vorhandensein eines Nitrites nachweisen: die blaue Flüssigkeit nämlich, mit verdünnter SO_3 übersäuert, bläut den zugefügten Jodkaliumkleister merklich stark.

Lässt man unter jeweiligem Schütteln die genannten Materien einige Tage lang auf einander einwirken und erhitzt man dann die bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläute Flüssigkeit mit einigem Kali oder Natron so lange, bis alles Ammoniak verflüchtigt ist so liefert die durch Filtration vom ausgeschiedenen Kupferoxyd getrennte farblose und bis zur Trockniss abgedampfte Flüssigkeit einen Rückstand, welcher folgende Reactionen zeigt:

1) Mit Kohlenpulver vermengt und erhitzt verpufft er.

2) Mit Schwefelsäure übergossen entbindet er rothbraune Dämpfe, welche Untersalpetersäure sind.

3) Gelöst in Wasser und durch SO_3 übersäuert, entfärbt er zugefügte Uebermangansäure- oder Kalipermanganatlösung augenblicklich.

4) Seine wässrige und durch SO_3 übersäuerte Lösung zerstört rasch und reichlichst die Indigotinctur.

5) Die gleiche angesäuerte Lösung bläut augenblicklich den Jodkaliumkleister auf das Allertiefste.

6) Die gleiche Lösung vermischt mit einer Eisenoxydullösung färbt sich sofort tiefbraum.

Diese Reactionen lassen nicht im mindesten daran zweifeln, dass unser Rückstand ein salpetrigsaures Salz enthalte, und beweisen somit auch, dass unter dem Einflusse des Kupferoxyduls der neutrale Sauerstoff bestimmt wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur die Elemente des Ammoniaks zu Wasser und salpetriger Säure zu oxydiren, oder was dasselbe besagt, dass bei der Einwirkung des gewöhnlichen Sauerstoffs auf das in Ammoniak gelöste Kupferoxydul salpetrigsaures Kupferoxydammoniak entstehe.

Leicht kann man sich von der unter den erwähnten Umständen erfolgten Nitritbildung auf folgende Weise überzeugen.

Man feuchte Kupferoxydul mit kaustischem Ammoniak auf einem Uhrschälchen an und bedecke letzteres mit einem anderen gleichen Schälchen, dessen concave und nach unten gerichtete Seite vorher mit Wasser benetzt worden. Hat man das obere Schälchen auf dem unteren nur 10—12 Minuten liegen lassen, so enthält jenes auf seiner befeuchteten Seite schon so viel Ammoniaknitrit, dass einige darauf gebrachte Tropfen verdünnten Jodkaliumkleisters beim Zufügen verdünnter SO_3 augenblicklich auf das Tiefste gebläut werden.

Noch einfacher ist folgendes Verfahren, welches desshalb auch zu einem Collegienversuch benutzt werden kann. Man benetze einige Grammen Kupferoxyduls mit kaustischem Ammoniak in einem O-haltigen kleinen Fläschchen, hänge darin einen mit Wasser befeuchteten

Streifen Ozonpapiers auf und verschliesse das Gefäss. Unter diesen Umständen wird der Papierstreifen schon nach 8—10 Minuten mit so viel Ammoniaknitrit behaftet sein, dass er, in stark mit Wasser verdünnte SO_3 getaucht, sofort auf das Tiefste sich bläut.

Befeuchtet man grössere Mengen Kupferoxydul mit starkem kaustischen Ammoniak in einem O-haltigen Gefässe, so tritt eine schwache Erwärmung des Gemenges ein und kommen weissliche Nebel zum Vorschein, welche von verflüchtigtem Ammoniaknitrit herrühren, wie man sich hiervon leicht dadurch überzeugt, dass ein vorher mit verdünnter SO_3 getränkter Streifen Ozonpapiers in einer solchen Flasche sofort sich bläut.

Kupferoxyd. Wie wohl bekannt, nimmt kaustisches Ammoniak bei vollkommenem Ausschluss von O oder atmosphärischer Luft kein Kupferoxyd auf, wie lange auch beide Materien mit einander in Berührung stehen mögen. Anders verhält sich die Sache bei Anwesenheit von Sauerstoff, unter welchen Umständen die Flüssigkeit immer tiefer lasurblau sich färbt.

Lässt man die wässrige Ammoniaklösung unter jeweiligem Schütteln mit dem Kupferoxyd und O längere Zeit, z. B. eine Woche hindurch, zusammen stehen, so enthält die Flüssigkeit schon merkliche Mengen Nitrites, färbt sie also, wenn mit verdünnter SO_3 übersäuert, den Jodkaliumkleister sofort auf das Tiefste blau und liefert, mit Kali erhitzt und bis zur Trockniss abgedampft, einen Rückstand, der gerade so reagirt, wie der vorhin erwähnte mittelst Kupferoxydul erhaltene.

Diese Thatsachen zeigen, dass die allmähliche Bläuung des mit Kupferoxyd und gewöhnlichem Sauerstoff in Berührung stehenden Ammoniaks mit der Bildung eines Nitrites auf das Innigste zusammenhängt, und beweisen somit, dass auch das Kupferoxyd diesen Sauerstoff zur Oxydation des Ammoniaks zu bestimmen vermöge. Nicht unbemerkt will ich jedoch lassen, dass die besagte Nitritbildung ungleich langsamer als diejenige von Statten geht, welche unter sonst ganz gleichen Umständen durch das Kupferoxydul bewerkstelligt wird.

Kohlensaures Kupferoxyd. Dieses Salz löst sich bekanntlich auch bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft ziemlich leicht in kaustischem Ammoniak auf, damit eine tief lasurblau gefärbte Flüssigkeit bildend, welche, mit verdünnter SO_3 übersäuert, selbstverständlich den Jodkaliumkleister nicht zu bläuen vermag. Schüttelt man aber die blaue Lösung nur kurze Zeit mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff zusammen, so enthält dieselbe schon so viel Nitrit, dass sie, wenn mit SO_3 übersäuert, den besagten Kleister sofort deutlich bläut. Bei längerer Berührung mit O wird die Flüssigkeit immer reicher an Nitrit, so dass sie hiervon im Laufe einiger Tage schon sehr merkliche Mengen enthält, falls man dieselbe häufig mit O zusammen schüttelt.

Aus vorstehenden Angaben erhellt, dass selbst das im kohlensauren Doppelsalze gebundene Kupferoxyd noch das Vermögen besitzt, den gewöhnlichen Sauerstoff zur Oxydation des Ammoniaks anzuregen, und zwar in einem noch höheren Grade, als es dem freien Kupferoxyde zukommt, wie daraus abzunehmen ist, dass die Lösung des kohlensauren Kupferoxyds in kaustischem Ammoniak unter sonst gleichen Umständen mit gewöhnlichem Sauerstoff merklich rascher Nitrit erzeugt, als diess das mit Ammoniak in Berührung stehende freie Kupferoxyd thut. Möglicher Weise beruht dieser Wirkungsunterschied auf dem einfachen Umstande, dass das gebundene Oxyd im flüssigen, das freie Oxyd im festen Zustande dem vorhandenen Sauerstoff und Ammoniak dargeboten wird.

Aehnlich dem Kupfer, seinem Oxyde u. s. w. vermag auch das Nickel den gewöhnlichen Sauerstoff zur Oxydation der Ammoniakbestandtheile zu bestimmen und dadurch die Bildung eines Nitrites zu veranlassen; es wirkt jedoch das Metall weniger kräftig als das Kupfer u. s. w. Uebergiesst man poröses Nickel mit wässrigem Ammoniak in der Weise, dass diese beiden Substanzen gleichzeitig mit reinem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft in Berührung zu stehen kommen, so färbt sich die ammoniakalische Flüssigkeit allmählich lasurblau und erlangt damit die Eigenschaft, mit SO_3 übersäuert, den Jodkalium-

kleister auf das Tiefste zu bläuen, wie auch die sonstigen Nitritreactionen hervorzubringen, und ich will beifügen, dass die lasurblaue Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei der Siedhitze rasch, das in ihr enthaltene Nickeloxyd unter Entfärbung fallen lässt. Eben so wird Letzteres in der Kälte sofort durch Kali- oder Natronlösung ausgeschieden.

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über die in voranstehender Mittheilung besprochenen Gegenstände zeigen somit, dass das metallische Kupfer, dessen beide Oxyde, das kohlensaure Kupferoxyd wie auch das Nickel das Vermögen besitzen, den neutralen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Oxydation der Elemente des Ammoniaks zu bestimmen und dadurch die Bildung von salpetriger Säure, d. h. eines Nitritsalzes zu veranlassen, wobei auffallend erscheinen muss, dass unter den erwähnten Umständen der Stickstoff des Ammoniaks immer nur bis zu NO_3 und nicht bis zu NO_5 oxydirt wird. Diese Thatsache, für welche ich bis jetzt noch keinen Grund anzugeben wüsste, dürfte für eine künftige Erklärung der sogenannten spontanen Nitrification nicht ohne alle Bedeutung sein, und darauf hindeuten, dass unter gegebenen Umständen der Bildung eines Nitrates diejenige eines Nitrites vorausgehe.

Wenn die Ergebnisse der neueren Untersuchungen es auch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht haben, dass das Ammoniak bei der freiwilligen Salpeterbildung eine wesentliche Rolle spiele und der Stickstoff desselben hauptsächlich zur Erzeugung der Salpetersäure diene, so sind doch meines Erachtens die näheren Vorgänge, welche bei dieser Nitrification stattfinden, bei weitem noch nicht genau genug erforscht, weshalb es schon längst in meiner Absicht liegt, die Ermittelung derselben zur Aufgabe einer einlässlichen Untersuchung zu machen, was auch demnächst geschehen soll.

V.

Ueber die Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks in Luft und Wasser.

Vor Jahren schon habe ich dargethan, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft, wenn auch sehr kleine, doch noch nachweisbare Mengen von Salpetersäure erzeugt werden, welche Thatsache mich veranlasste, die Umstände, unter denen diese so merkwürdige Säurebildung stattfindet, aufs Neue einer möglichst genauen Untersuchung zu unterwerfen, und dieselbe hat zu Ergebnissen geführt, welche nach meinem Dafürhalten nicht nur an und für sich interessant sind, sondern auch noch eine ganz besondere Bedeutung für die Theorie der Nitrification haben dürften.

Seit der Phosphor bekannt ist, weiss man auch, dass derselbe, sobald er bei gewöhnlicher Temperatur mit der atmosphärischen Luft in Berührung gesetzt wird, weisse Nebel um sich bildet, welche die Chemiker bis jetzt für phosphorige Säure gehalten haben. Ich will sofort bemerken, dass meinen Beobachtungen zufolge diese Nebel nur in wasserhaltiger und durchaus nicht in vollkommen trockner Luft entstehen, woven man sich durch den einfachen Versuch überzeugen kann, dass man ein völlig trocknes Stück Phosphor an einem Platindraht in eine lufthaltige Flasche einführt, deren Boden mit Vitriolöl bedeckt ist, unter welchen Umständen um den Phosphor keine Spur von Nebel auftritt.

Die Annahme, dass die besagten Nebel von phosphoriger Säure herrühren, hätte schon desshalb bezweifelt werden sollen, weil dieselbe so leicht in Wasser sich löst und die Qualme auch dann noch auftreten, wenn der mit der Luft in Berührung stehende Phosphor, an dem sich doch die Säure bilden muss, reichlichst von Wasser umspült ist. Dass dieselben wirklich keine phosphorige Säure sind, geht zunächst aus der Thatsache hervor, dass sie keine Wirkung auf das befeuchtete blaue Lakmuspapier hervorbringen. Bringt man in eine grössere lufthaltige Flasche ein Stück Phosphor, bedeckt diesen zur Hälfte mit

Wasser und wartet ab, bis das Gefäss mit dichten Nebeln erfüllt ist, so wird ein Streifen feuchten Lakmuspapiers, in diesen Qualmen aufgehangen, sich nicht röthen, wohl aber bald durch das vorhandene Ozon gebleicht werden.

Lässt man in den gleichen Nebeln selbst Stunden lang mit destillirtem Wasser getränkte Badeschwämme verweilen, so wird die aus ihnen gepresste Flüssigkeit nicht sauer schmecken oder das Lakmuspapier verändern. Aus diesen Thatsachen darf wohl geschlossen werden, dass die in Rede stehenden Nebel nicht das sind, wofür sie bis jetzt gehalten worden. Was dieselben seien, wird aus nachstehenden Angaben erhellen. Hat man bei gewöhnlicher Temperatur ein zur Hälfte mit Wasser bedecktes Stück Phosphor in einer lufthaltigen Flasche so lange liegen lassen, bis diese mit einem dicken Qualme erfüllt ist, entfernt man dann den Phosphor nebst dem säuerlich gewordenen Wasser aus dem Gefässe, spült dieses zur Entfernung jeder Spur von Säure zu wiederholten Malen mit Wasser aus und führt nun eine verhältnissmässig kleine Menge reinsten Wassers in die Flasche ein, so verschwinden die noch vorhandenen Nebel allmählich, d. h. werden dieselben vom Wasser aufgenommen. Dieses Wasser reagirt nicht im Mindesten sauer, hat aber das Vermögen, den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister augenfälligst zu bläuen.

Um Wasser zu erhalten, welches diesen Kleister augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit tief färbt, dienen am bequemsten reine mit destillirtem Wasser getränkte Badeschwämme, welche man in grossen Ballons aufhängt, in denen durch Phosphor, von Wasser zum Theil bedeckt, fortwährend reichliche Nebel erzeugt werden. Wird ein Schwamm, der 6 bis 8 Stunden in einem solchen Qualme gehangen hat, ausgedrückt, so zeigt das erhaltene Wasser die erwähnte Eigenschaft in einem hohen Grade.

Diese Reaction des mit den Phosphornebeln in Berührung gestandenen Wassers beweist, dass darin eine oxydirende Materie vorhanden sei, welche ihre Wirksamkeit unter denselben Bedingungen äussert, unter welchen die Nitrite diess thun.

Von der Annahme ausgehend, das besagte Wasser enthalte ein Nitrit, so könnte den Umständen nach, unter welchen dasselbe sich gebildet, die Basis des Salzes keine andere als das Ammoniak sein. Wird eine grössere Menge solchen Wassers mit ein wenig verdünnter Salpetersäure vermischt und abgedampft, so erhält man einen Rückstand, der, obwohl sehr winzig, dennoch gross genug ist, um damit entscheidende Versuche anstellen zu können. Mit concentrirter Kalilösung übergossen, entwickelt der besagte Rückstand Ammoniak, das sich schon durch den Geruch erkennen lässt und natürlich durch die vorübergehende Bräunung des Curcumapapiers, Erzeugung starker bläulich-weisser Nebel um ein mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen u. s. w. sich zu erkennen giebt.

Um eine deutliche Ammoniakreaction zu erhalten, ist die Anwendung des eben erwähnten Verfahrens nicht einmal nothwendig. Hat man einen mit reinem Wasser getränkten kleinen Schwamm etwa zwölf Stunden in den besagten Nebeln verweilen lassen, so wird die daraus gepresste Flüssigkeit schon genug NH_3 enthalten, damit es durch Kalihydrat in Freiheit gesetzt, einen in dem Versuchsgefäss aufgehangenen feuchten Streifen Curcumapapiers merklich stark bräune.

Diese Thatsachen beweisen somit, dass unser Wasser an irgend eine Säure gebundenes Ammoniak enthält. Was nun die Natur dieser Säure selbst betrifft, so kann auch darüber kein Zweifel walten, dass sie die salpetrige Säure sei, da unser Wasser alle die charakteristischen Reactionen der Nitrite hervorbringt; augenblickliche Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters, rasche Entfärbung der erwärmten SO_2-haltigen Kalipermanganatlösung u. s. w.

Aus den gesammten im Voranstehenden erwähnten Thatsachen sind wir daher nach meinem Dafürhalten vollkommen berechtigt, den Schluss zu ziehen, dass die in feuchter Luft um den Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur sich bildenden Nebel salpetrigsaures Ammoniak seien, eine Thatsache, die eben so auffallend erscheinen muss, als sie in theoretischer Hinsicht wichtig ist. Besagte Nebel enthalten indessen auch einiges salpetersaures Am-

moniak, wie daraus erhellt, dass unser Wasser für sich allein bei 100° verdampft, einen kleinen Rückstand lässt, aus welchem Kali u. s. w. noch erkennbare Mengen von Ammoniak entbindet. Enthielte unser Wasser nur das salpetrigsaure Salz dieser Basis, so müsste dasselbe unter diesen Umständen in Wasser und Stickstoff zerfallen und dürfte somit kein ammoniakhaltiger Rückstand bleiben. Die Anwesenheit eines Nitrates in dem erwähnten Nebel oder in dem Wasser der Schwämme erklärt sich ganz einfach aus der anderwärts angeführten Thatsache, dass der ozonisirte Sauerstoff die Nitrite in Nitrate überzuführen vermag, und da bekanntlich bei der Einwirkung des Phosphors auf die feuchte atmosphärische Luft diese Sauerstoffmodification zum Vorschein kommt, so muss dieselbe auch wenigstens einen Theil des vorhandenen Nitrites in Nitrat verwandeln.

Es erhebt sich nun die Frage, wie das bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft auftretende salpetrigsaure Ammoniak gebildet werde. So viel ist zum Voraus gewiss, dass der in diesem Salz enthaltene Stickstoff einzig und allein aus der Luft stammen kann und der Wasserstoff aus dem Wasser; ohne dessen Gegenwart, wie schon früher bemerkt, das Nitrit sich nicht bildet. Was den Sauerstoffgehalt unseres Salzes betrifft, so kann er ebenfalls aus der Luft, möglicher Weise aber auch vom Wasser herrühren.

Die einfachste Bildungsweise des Nitrites wäre sicherlich die unmittelbare, d. h. diejenige, welche in der Verbindung zweier Aequivalente Stickstoffs mit drei Aequivalenten Wassers bestünde, in welche zwei Materien bekanntlich das besagte Salz schon bei mässiger Erwärmung zerfällt, und ich stehe auch nicht an, diese Bildungsweise als die wahrscheinlichste zu betrachten. Liebig hat vor einigen Jahren gezeigt, dass das Wasser durch blossen Berührungseinfluss zur chemischen Verbindung mit einer anderen Materie bestimmt werden kann. Bei Anwesenheit von Aldehyd tritt das Wasser mit Cyan zu Oxamid zusammen, ohne dass ersteres bei diesem chemischen Vorgang in stoffliche Mitleidenschaft gezogen würde. Der

Aldehyd wirkt durch seine blosse Gegenwart. Wie unerklärlich für uns dermalen auch noch derartige Wirkungen sind, so ist an ihrer Thatsächlichkeit doch nicht zu zweifeln, und wenn nun der Aldehyd eine unmittelbare Verbindung des Wassers mit dem Cyan einzuleiten vermag, warum sollte nicht auch dem Phosphor, welcher erfahrungsgemäss den Sauerstoff zur chemischen Thätigkeit erregt, das Vermögen zukommen können, unter gegebenen Umständen die chemische Vergesellschaftung des Stickstoffs mit dem Wasser zu bewerkstelligen? Wird aber ein solcher Vorgang für unwahrscheinlich erklärt, so ist man, um den zur Bildung des Ammoniaks nöthigen Wasserstoff zu erhalten, zu der Annahme gezwungen, dass durch den Phosphor das Wasser zersetzt werde und das daraus frei gemachte H mit atmosphärischem Stickstoff zu Ammoniak sich vereinige. Ueberdiess muss man noch die salpetrige Säure unseres Salzes aus atmosphärischem Sauer- und Stickstoff entstehen lassen, alles Voraussetzungen, welche mir wenigstens ungleich unwahrscheinlicher vorkommen, als die Annahme, welcher gemäss das salpetrigsaure Ammoniak aus der unmittelbaren Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasser entspränge. Welche dieser Annahmen aber auch die richtige sein mag, jedenfalls ist die unter den oben erwähnten Umständen stattfindende Erzeugung des Ammoniaknitrites eine Thatsache, welche für die Theorie der Nitrification von Bedeutung ist, weil sie beweist, dass unter geeigneten Umständen Ammoniak und salpetrige Säure aus Wasser und atmosphärischer Luft gebildet werden können.

Nach den voranstehenden Angaben wird es nun nicht mehr schwierig sein, sich Rechenschaft von einigen Reactionen des Wassers zu geben, das einige Zeit in unmittelbarer Berührung mit Phosphor gestanden, der in atmosphärischer Luft die langsame Verbrennung erleidet.

Bringt man bei einer Temperatur von 16 bis 20° in eine geräumige lufthaltige Flasche ein zolllanges Stück Phosphor von reiner Oberfläche, zur Hälfte mit Wasser bedeckt, so wird diese Flüssigkeit schon nach einer halben Stunde das Vermögen besitzen, für sich allein den Jod-

kaliumkleister stark und nach einigen Stunden bis zur Undurchsichtigkeit zu bläuen. Da unter diesen Umständen um den Phosphor unter anderem auch Ammoniaknitrit entsteht, so wird letzteres natürlich wie die gleichzeitig entstehenden Phosphorsäuren vom Wasser aufgenommen und dadurch die Säure des Nitrites in Freiheit gesetzt, woher es kommt, dass das besagte Wasser schon für sich allein den Jodkaliumkleister zu bläuen vermag. Wird Wasser, das einige Tage mit langsam verbrennendem Phosphor in Berührung gestanden hat und daher stark sauer geworden, in einem kleinen Gefäss mit Kalilösung übersättigt und darin ein befeuchtetes Stück Curcumapapier aufgehangen, so bräunt sich dieses, wie sich auch darin um ein mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen bläuliche Nebel bilden; welche Reactionen natürlich vom entbundenen Ammoniak herrühren, welches durch das besagte Nitrit in das Wasser gelangte.

Dass das saure Wasser auch Salpetersäure enthält, lässt sich auf folgende Weise zeigen. Es wird eine grössere Menge der sogenannten phosphatischen Säure mit Kalkmilch gesättigt, die Flüssigkeit durch Auspressen und Filtration von dem entstandenen Phosphit und Phosphat getrennt, dieselbe durch Abdampfen auf ein kleines Volumen zurückgeführt und mit kohlensaurem Kali versetzt. Die von dem entstandenen kohlensauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit liefert bei weiterer Concentration Krystalle von Kalisalpeter. Ich will nicht unterlassen, hier zu bemerken, dass ich aus der phosphatischen Säure, welche ich nach und nach aus einigen Pfunden Phosphor gewonnen hatte, nur wenige Grammen Kalisalpeter erhielt, was beweist, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft nur winzige Mengen von Salpetersäure sich erzeugen. Da obigen Angaben gemäss die um den Phosphor sich bildenden Nebel ausser dem Ammoniaknitrit auch einiges Nitrat enthalten, so zweifle ich kaum daran, dass durch dieses Salz die Salpetersäure in die phosphatische Säure eingeführt wird.

Ich kann diese Mittheilung nicht schliessen, ohne derselben noch einige Bemerkungen über den so merk-

würdigen Vorgang der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft zufügen. Anfangs glaubte man, dieselbe bestehe in einer einfachen Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure, und als PO_3 entdeckt war, fand man, dass dabei auch phosphorige Säure gebildet werde. Später zeigte sich, dass der atmosphärische Sauerstoff ozonisirt und eine kleine Menge Salpetersäure gebildet werde. In neuester Zeit habe ich nachgewiesen, dass bei der besagten Verbrennung merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd entstehen, und nun wissen wir, dass dabei gleichzeitig auch salpetrige Säure und Ammoniak gebildet werden, so dass die Erscheinung, welche man anfänglich für eine ganz einfache Oxydation des Phosphors ansah, aus einer Reihe gleichzeitig stattfindender Vorgänge sich zusammensetzt, in Folge deren nicht weniger als sechs verschiedene Verbindungen entstehen: PO_3, PO_5, NO_3, NO_5, NH_3 und HO_2.

VI.

Ueber die Bildung der Salpetersäure und der Nitrate aus gewöhnlichem Sauerstoff und Stickstoff unter dem Einfluss der Elektricität.

Obwohl schon bald ein Jahrhundert verflossen ist, seit Cavendish die wichtige Entdeckung machte, dass freier Sauerstoff und Stickstoff unter elektrischem Einflusse und bei Anwesenheit von Wasser oder einer alkalischen Salzbasis zu Salpetersäure sich vereinigen, so hat man doch dieser Thatsache seither nicht die verdiente Aufmerksamkeit geschenkt und sich damit begnügt, sie Jahr für Jahr aus einem Lehrbuch in ein anderes überzutragen, ohne ihr wesentlich Neues beizufügen. So ist namentlich meines Wissens noch von keinem Chemiker festgestellt worden, ob in dem Cavendish'schen Versuche die Salpetersäure mit einem Schlage entstehe oder der Erzeugung dieser Substanz die Bildung anderer Oxydationsstufen des Stickstoffs vorausgehe.

Ich habe es desshalb nicht für überflüssig erachtet, etwas genauer als bisher geschehen, die Vorgänge kennen

zu lernen, welche bei der Einwirkung elektrischer Funken auf ein trocknes Gemenge gewöhnlichen Sauerstoff- und Stickgases sowohl als auch auf das gleiche, aber mit Wasser oder Kalilösung in Berührung stehende Gasgemenge stattfinden, und da die aus meinen Versuchen gewonnenen Ergebnisse einigen Aufschluss über den in Frage liegenden Gegenstand gewähren, so dürften sie wohl der Veröffentlichung nicht ganz unwerth sein.

Lässt man mit Hülfe eines kräftigen Inductionsapparates durch ein trocknes Gasgemenge, in welchem auf ein Maass Stickstoff 4—5 Maass Sauerstoff kommen, elektrische Funken schlagen, so treten bald im Versuchsgefässe Dämpfe auf, welche schon durch Farbe und Geruch deutlich genug als Untersalpetersäure sich zu erkennen geben, und die nicht wieder verschwinden, wie lange auch darin das Funkenspiel andauern mag; aus welcher Thatsache hervorzugehen scheint, dass unter dem Einflusse der Elektricität Sauerstoff und Stickstoff nur zu Untersalpetersäure sich vereinigen, trotz des Umstandes, dass in dem Gasgemenge mehr als genug Sauerstoff enthalten ist, um den darin vorhandenen Stickstoff zu Salpetersäure zu oxydiren.

Da aber bekanntermaassen die wasserfreie Salpetersäure unter dem Einflusse der Wärme so leicht in NO_4 und O zerfällt, so wäre es nicht unmöglich, dass gleich anfänglich NO_5 sich erzeugte, deren Dämpfe aber durch die Hitze der durchschlagenden Funken immer wieder in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerlegt würden. Es lässt sich desshalb aus dem Ergebniss dieses Versuches auch nicht mit Sicherheit abnehmen, ob das dabei zum Vorschein kommende NO_4 ein ursprüngliches oder abgeleitetes Erzeugniss sei.

Wie sich zum Voraus erwarten lässt, fallen die Ergebnisse des Versuchs anders aus, falls das Gasgemenge mit Wasser in Berührung gesetzt ist. Hat unter diesen Umständen das Durchschlagen der Funken nur wenige Minuten lang gedauert, und erhält man die Flüssigkeit während dieses Vorganges in Bewegung, so wird das Wasser schon deutlich sauer reagiren, überdiess aber auch

noch die Eigenschaft besitzen, den Jodkaliumkleister augenfälligst zu bläuen. Es verhält sich somit unsere Flüssigkeit wie ein aus verhältnissmässig viel Wasser und wenig Untersalpetersäure erhaltenes Gemisch.

Bei fortgesetztem Elektrisiren des Gasgemenges nimmt die Menge der oxydirenden (das Jodkalium zersetzenden) Materie zu, um jedoch allmählich wieder sich zu vermindern und bei hinreichend langem Funkenspiel gänzlich zu verschwinden, so dass nun das Wasser nichts anderes mehr als Salpetersäure enthält.

Diese Thatsachen machen es mir wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung der Elektricität auf sauerstoffhaltiges Stickgas ursprünglich nicht die Salpetersäure, sondern nur Untersalpetersäure*) entstehe und NO_5 zunächst in Folge des Zusammentreffens von NO_4 mit Wasser gebildet werde. Denn würde jene Säure unmittelbar aus der unter elektrischem Einflusse bewerkstelligten Verbindung des Sauerstoffs mit dem Stickstoff hervorgehen, so sieht man nicht ein, wesshalb das Wasser zu Anfang des Versuchs noch etwas Anderes als Salpetersäure, d. h. eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs enthalten, und warum erst bei längerem Elektrisiren des Gasgemenges die Flüssigkeit wie reine Salpetersäure sich verhalten sollte. Da nämlich diese Säure im Augenblicke ihrer Bildung einen Ueberfluss von Wasser vorfände, so könnte sie von demselben auch sofort aufgenommen und dadurch der zersetzenden Wirkung der elektrischen Funken entzogen werden.

Meinen früheren Versuchen gemäss liefert die Untersalpetersäure, mit welcher Menge Wasser sie auch versetzt werden mag, niemals ein Gemisch, welches blos Salpetersäure enthielte: immer findet sich darin noch eine Stickstoffverbindung, welche unter Entbindung von NO_2 Jod aus dem Jodkalium abscheidet, eine Wirkung, welche die reine verdünnte Salpetersäure nicht hervorbringt, wesshalb diese auch den Jodkaliumkleister ungebläut lässt.

*) Möglicherweise könnte ursprünglich auch nur Stickoxydgas gebildet werden.

Ich halte diese oxydirende Verbindung für $NO_2 + HO\ominus$, welche man indessen auch für $NO_3 + HO$ ansehen mag. Sei sie aber was nur immer, so viel ist gewiss, dass dieselbe durch den ozonisirten Sauerstoff leicht in Salpetersäure verwandelt wird, wie ich mich hiervon durch zahlreiche Versuche überzeugt habe.

Diess vorausgeschickt, lassen sich nun die bei dem Cavendish'schen Versuche stattfindenden Vorgänge unschwer begreifen, für den Fall nämlich, dass dabei eine gehörige Menge Wasser und ein Gasgemenge angewendet werde, in welchem auf zwei Maass Stickstoff wenigstens sieben Maass Sauerstoff kommen. Unter diesen Umständen findet zunächst die Bildung von NO_4 statt, welches mit dem vorhandenen Wasser unverweilt in NO_5- und NO_3-hydrat (oder $NO_2 + HO\ominus$) sich umsetzt, und da zur Bildung von NO_5 und NO_3 der im Gasgemenge vorhandene Sauerstoff nicht aufgebraucht wird, so verwandelt sich unter dem Einflusse der Elektricität der Rest dieses Gases in Ozon, durch welches das anwesende NO_3 nach und nach zu NO_5 oxydirt wird. Es würde somit die während des Cavendish'schen Versuchs gebildete Sapetersäure einen doppelten und zwar abgeleiteten Ursprung haben: einmal entstünde sie durch die Umsetzung des ursprünglich erzeugten NO_4 in NO_5 und NO_3 und dann auch durch die Oxydation der letzteren Verbindung mittelst ozonisirten Sauerstoffs. Es wird hier wohl kaum noch der Bemerkung bedürfen, dass während des Cavendish'schen Versuchs alle diese Vorgänge gleichzeitig stattfinden und so lange fortdauern werden, bis aller vorhandene Stickstoff zu Salpetersäure oxydirt ist.

Wendet man bei diesem Versuch anstatt des Wassers Kali- oder Natronlösung an, so werden Ergebnisse erhalten, die zu den gleichen Schlüssen führen, welche wir aus den vorhin erwähnten Thatsachen gezogen haben. Hat das Funkenspiel in dem Gasgemenge nur kurze Zeit angedauert, so wird die alkalische Flüssigkeit, wenn mit SO_3 übersäuert, den Jodkaliumkleister schon merklich stark bläuen, welche Reaction die Anwesenheit eines Nitrites ausser Zweifel stellt. Lässt man die Einwirkung der

Elektricität lange genug fortdauern, und schüttelt man die alkalische Lösung zuweilen mit dem Luftgehalte des Versuchsgefässes zusammen, so verschwindet allmählich das salpetrigsaure Salz wieder und enthält nun die Flüssigkeit blos Nitrat.

Entsteht nach meiner Annahme bei der Einwirkung der Elektricität auf unser Gasgemenge nur Untersalpetersäure, so wird sich dieselbe mit dem gelösten Alkali sofort in Nitrat und Nitrit umsetzen, und da meinen obigen Angaben gemäss das salpetrigsaure Kali u. s. w. durch den ozonisirten Sauerstoff ziemlich rasch in Nitrat verwandelt wird, so muss auch bei unserem Versuche diese oxydirende Wirkung durch das dabei (aus dem noch vorhandenen O) entstehende Ozon hervorgebracht, d. h. das gebildete Nitrit allmählich zu Nitrat oxydirt werden, so dass wir dem erhaltenen salpetersauren Salz ebenfalls einen doppelten secundären Ursprung beizumessen hätten.

Die Frage, auf welche Weise die Elektricität den Sauerstoff und Stickstoff zur chemischen Vergesellschaftung bestimme, ist zwar schon oft aufgeworfen, bis zur Stunde aber noch nicht beantwortet worden, so dass diese Thatsache als eine noch durchaus unverstandene bezeichnet werden muss. Aber gerade weil sie diess ist, muss sie auch die wissenschaftliche Neugierde reizen und die Chemiker anspornen, sich alle Mühe zu geben, um dieselbe endlich zum Verständniss zu bringen. Ich wenigstens betrachte derartige Thatsachen als Marksteine neuer Forschungsgebiete und Fingerzeige, welche demjenigen, der sie beachtet versprechen, auf noch unbetretene Bahnen von Entdeckungen zu leiten, und glaube desshalb auch, dass der Forscher, welcher die Lösung des vorliegenden Räthsels zur Aufgabe sich stellte und zum erstrebten Ziele gelangte, um die Erweiterung der theoretischen Chemie ein nicht kleines Verdienst sich erwerben würde.

Es liegen übrigens bereits einige Thatsachen vor, welche sicherlich auf die erwähnte Aufgabe sich beziehen und bei dem Versuch einer Lösung derselben in Betracht gezogen werden müssen. Wir wissen nämlich, dass unter

dem Einflusse der Elektricität der gewöhnliche Sauerstoff ozonisirt wird, in welchem Zustande derselbe erfahrungsgemäss mit einer grossen Anzahl einfacher und zusammengesetzter Materien sich zu verbinden vermag, gegen welche der gewöhnliche Sauerstoff unter sonst gleichen Umständen vollkommen unthätig sich verhält. Der ozonisirte Sauerstoff wirkt zwar für sich allein auf den freien Stickstoff nicht im Mindesten oxydirend ein, wohl aber thut er diess bei Anwesenheit eines gelösten Alkali, wie aus meinen früheren Angaben zu entnehmen ist, während dagegen auch unter diesen Umständen der gewöhnliche Sauerstoff in seiner chemischen Unthätigkeit verharrt.

Dass bei dem Cavendish'schen Versuche O in ⊖ umgeändert werde, kann wohl keinem Zweifel mehr unterworfen sein, und eben so wenig die Thatsache, dass diese Zustandsveränderung, worauf sie auch immer beruhen möge, den Sauerstoff zur chemischen Verbindung mit dem Stickstoff geneigter mache. Sollte etwa auch dieser Körper unter dem Einflusse der Elektricität allotropisirt, d. h. so verändert werden, dass derselbe ohne Mitwirkung eines anderen Stoffes mit ⊖ zu NO_4 sich vereinigen könnte? Ich selbst habe bis jetzt noch keine Versuche in der Absicht angestellt, um zu ermitteln, ob das der Einwirkung der Funkenelektricität unterworfene Stickgas irgend welche allotrope Veränderung erleide. Sollte aber eine solche auch nicht stattfinden, so würde hieraus noch keineswegs folgen, dass bei Anwesenheit von Sauerstoff N unverändert bleibe.

Da uns noch ganz unbekannt ist, worauf die allotropen Zustände der einfachen Körper beruhen, so wissen wir auch nicht, ob die Anwesenheit von Sauerstoff im Stickgas, welches der Einwirkung der Elektricität ausgesetzt ist, einen oder keinen Einfluss auf die Zuständlichkeit dieses Elementes ausübe, und es darf daher bei dieser Lückenhaftigkeit unseres Wissens wohl zu den Möglichkeiten gerechnet werden, dass unter dem zweifachen Einflusse der Elektricität und des Sauerstoffs der passive Stickstoff in thätigen übergeführt werde, und derselbe, so

verändert, nur desshalb nicht im freien Zustande auftrete, weil er sofort mit dem gleichzeitig thätig gemachten Sauerstoff sich chemisch vergesellschaftete.

Der im Ammoniak enthaltene Stickstoff scheint in der That seinem allotropen Zustande nach von dem gewöhnlichen freien Stickstoff wesentlich verschieden zu sein, desshalb nämlich, weil jener trotz seiner chemischen Gebundenheit durch den ozonisirten Sauerstoff so leicht sich oxydiren lässt. Fänden wir nun Mittel, den Stickstoff aus seiner Verbindung mit dem Wasserstoff ohne Zustandsveränderung abzutrennen, so dürfte derselbe zu dem ozonisirten Sauerstoff wie das im Ammoniak gebundene N sich verhalten, wie ja auch in zahlreichen Fällen das gebundene gleich dem freien ⊖ zu wirken vermag.

VII.

Notiz über das Vorkommen von Nitriten in der Natur.

Meines Wissens wird angenommen, dass in der Natur keine salpetrigsauren Salze vorkommen, eine Annahme, die unrichtig ist, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Meine Vermuthung, dass in manchen Fällen der Bildung der Nitrate diejenige der Nitrite vorausgehe, und diess namentlich bei der spontanen Nitrification der Fall sei, wie dieselbe z. B. in Ställen u. s. w. stattfindet, veranlasste mich, derartig gebildete salpetersaure Salze auf Nitrite zu prüfen, weil es mir möglich erschien, dass von Letzteren noch kleine Reste in jenen Salzen vorhanden seien. Ich untersuchte zunächst sowohl rohen als gereinigten Chilisalpeter, und fand, dass die concentrirtere wässrige Lösung desselben den durch verdünnte SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister immer merklich strark bläut, welche Reaction ein reines Nitrat nicht zeigt, und die im vorliegenden Falle unstreitig von einer kleinen Menge Nitrites herrührt. Ein erwähnenswerther Umstand ist die weitere Thatsache, dass aus dem besagten Salpeter das Kali noch eine erkennbare obwohl äusserst kleine Menge Ammoniaks entbindet, wie daraus hervorgeht, dass feuchtes Curcumapapier, in einem kleinen Gefäss aufgehangen,

worin das Salz mit concentrirter Kalilösung übergossen worden, sich bald bräunt, um in freier Luft wieder gelb zu werden. Verschiedene von mir geprüfte Chilisalpeterproben zeigten diese Ammoniakreaction in verschiedener Stärke; die einen färbten das Reagenspapier in wenigen Minuten tiefbraun, während andere unter sonst gleichen Umständen diese Färbung nur in einem schwachen Grade und langsamer verursachten.

Das regelmässige Vorkommen, wenn auch sehr kleiner Mengen von NH_3 und NO_3 in dem Chilisalpeter scheint mir auf die Bildungsweise dieses Salzes hinzudeuten und wahrscheinlich zu machen, dass es aus stickstoffhaltigen Materien organischen Ursprunges (vielleicht Guano) und kohlensaurem Natron unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs entstanden sei, durch die Bildung von Ammoniak hindurchgehend. Dieser Vermuthung gemäss würden das im Chilisalpeter noch vorhandene NH_3 und NO_3 gleichsam die noch überlebenden Zeugen der Vorgänge sein, welche der eigentlichen Nitrification vorausgingen.

Bei meiner Ansicht über die stadienweise erfolgende Bildung des Salpeters musste ich vermuthen, dass auch die an Mauern und in Ställen entstehenden salpetersauren Salze Ammoniak und salpetrige Säure enthalten, wesshalb ich Herrn Dr. Goppelsröder ersuchte, die geeigneten Versuche über diesen Gegenstand anzustellen. Die von ihm erhaltenen Ergebnisse waren so, dass sie über die Richtigkeit meiner Vermuthung keinen Zweifel übrig liessen.

Der Güte des genannten Chemikers verdanke ich Mauersalpeter, von zwei verschiedenen Oertlichkeiten stammend, dessen wässriger Auszug den schwefelsäurehaltigen Jodkaliumkleister sofort stark bläut, und aus welchem Salpeter Kali, Natron u. s. w. so viel Ammoniak entwickeln, dass dadurch feuchtes Curcumapapier rasch gebräunt wird und um ein mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen die wohlbekannten Nebel in augenfälligster Weise sich bilden.

Dass in dem Regenwasser kleine Mengen salpetersauren Ammoniaks enthalten sind, hat schon Priestley

gefunden, und ist später von mehr als einem Chemiker, namentlich von Liebig, bestätigt worden. Meine neueren Untersuchungen zeigen, dass das aus der Atmosphäre gefallene Wasser immer auch Nitrit enthält. Seit einem Jahre habe ich das Wasser aller während dieser Zeit hier erfolgten Regen- und Schneefälle sorgfältigst auf einen Nitritgehalt geprüft und gefunden, dass derselbe nie fehlte, aber bald grösser bald kleiner war. Die Anwesenheit dieses Salzes wurde mit Hülfe des durch SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleisters ermittelt, welchen das reine Wasser unverändert lässt, der aber, obigen Angaben gemäss, durch äusserst kleine Mengen Nitrites noch sichtlich gebläut wird. Manche Regenfälle lieferten ein Wasser, durch welches der angesäuerte Kleister schon nach einer halben Minute bis zur Undurchsichtigkeit gebläut erschien; so verhielt sich in der Regel das anfänglich aus einer Gewitterwolke gefallene Wasser, aber auch das Wasser aus Schnee erhalten zeigte bisweilen eine solche starke Reaction. Anderes Regenwasser brauchte eine Viertelstunde und mehr, um den damit vermischten angesäuerten Jodkaliumkleister merklich zu bläuen. Es versteht sich von selbst, dass unter sonst gleichen Umständen destillirtes Wasser keine solche Wirkung hervorbringt, auch dürfte es überflüssig sein zu bemerken, dass das von mir geprüfte atmosphärische Wasser mit grösster Sorgfalt bei seinem Falle aufgesammelt wurde.

Die einfachste Erklärung des Vorkommens von Ammoniaknitrat und Nitrat in atmosphärischem Wasser bestünde wohl in der Annahme, dass, wie bei dem Cavendish'schen Versuche, so auch, in Folge der unaufhörlich in der Atmosphäre stattfindenden elektrischen Entladungen, NO_4 sich bildet, welches mit dem von der Erde in die Luft getretenen Ammoniak in Nitrit und Nitrat sich umsetzt. In der That erhält man diese Salze, wenn man auch nur kurze Zeit durch ein mit Wasser und Ammoniak haltiger atmosphärischer Luft gefülltes Gefäss elektrische Funken schlagen lässt. Es wird nämlich ein solches Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, den Jodkaliumkleister augenblicklich bläuen, in Folge des darin

enthaltenen Ammoniaknitrites. Möglich ist aber auch und für mich sogar höchst wahrscheinlich, dass das im atmosphärischen Wasser enthaltene salpetrigsaure Ammoniak noch eine andere als die bezeichnete Quelle habe, und ich hoffe, demnächst thatsächliche Beweise für die Richtigkeit dieser Vermuthung beibringen zu können. Woher aber auch dieses Ammoniaksalz stammen mag, jedenfalls scheint mir die regelmässige Anwesenheit desselben im atmosphärischen Wasser eine bedeutungsvolle Thatsache zu sein, namentlich so in Bezug auf die Versorgung der Pflanzen mit assimilirbarem Stickstoff.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass Grund zu der Annahme vorhanden ist, dass auch in pflanzlichen Gebilden Nitrite vorkommen. Meinen früheren Versuchen gemäss enthält der Hut und Stiel des frischen *Boletus luridus* eine harzige (in Weingeist lösliche) Materie, welche durch ihre Beziehungen zum Sauerstoff das Guajak vollkommen nachahmt: nur ozonisirter Sauerstoff (⊖) vermag sich als solcher mit ihr zu einer grünblauen Verbindung zu vergesellschaften, welche dem ozonisirten Guajak in jeder Beziehung gleicht. Ueberdiess habe ich zu seiner Zeit gezeigt, dass in dem besagten *Boletus* auch noch eine andere Substanz vorkomme mit dem Vermögen begabt, den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren, d. h. zu befähigen, mit dem Pilzharze die blaue Verbindung zu bilden, worauf eben die wohlbekannte Eigenschaft des Pilzes beruht, sich sofort zu bläuen, wenn man dessen Hut oder Stiel in atmosphärischer Luft oder reinem gewöhnlichen Sauerstoffgas zerbricht. Bemerkenswerth ist nun die Thatsache, dass der zerbrochene Hut des frischen *Boletus*, mit einigem Wasser ausgezogen, eine neutrale Flüssigkeit liefert, welche den mit SO_2 angesäuerten Jodkaliumkleister sofort merklich stark bläut und in einem verschlossenen Gefäss mit Kali in Berührung gesetzt, darüber aufgehangenes Curcumapapier deutlich bräunt. Wie mir scheint, dürften diese Reactionen zu der Annahme berechtigen, dass sie von salpetrigsaurem Ammoniak herrühren. Ob dieses Salz schon fertig gebildet in der frischen und noch unverletzten Pflanze enthalten sei, oder erst bei Zu-

tritt der Luft in ihr Inneres und unter dem Einflusse der ozonisirenden im Pilze vorhandenen Materie entstehe, dürfte nicht so leicht zu ermitteln sein. Letzteres kann jedoch nicht mehr als unmöglich erscheinen, seit wir wissen, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft salpetrigsaures Ammoniak gebildet wird, was wohl vermuthen lässt, dass auf eine ähnliche Weise auch noch in anderen Fällen und namentlich bei der Verwesung mancher organischen Materien dieses Salz entstehen werde.

XXVII.

Ueber die Einwirkung des Chloracetyls auf Weinsäure.

Von

Fr. Pilz,

Stipendisten am k. k. Universitäts-Laboratorium zu Prag.

(Aus d. 44. Bande d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Vom Verf. mitgetheilt.)

Die Fortsetzung der im Jahre 1857 von Ballik unternommenen aber unvollendet gelassenen Versuche über das Verhalten der Weinsäure zu Chloracetyl (Sitzungsber. der kais. Acad. der Wissensch. Bd. XXIX, Nr. 7, pag. 3, Jahrg. 1858) gab die im Folgenden beschriebenen Resultate.

Die Einwirkung des Chloracetyls auf Weinsäure erfolgt, wenn dieselbe fein gepulvert angewendet wird, schon bei gelinder Erwärmung im Wasserbade unter reichlicher Entwickelung von Salzsäuredämpfen. — Die Versuche wurden alle in einer Retorte vorgenommen, deren Hals nach aufwärts gekehrt und mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühler verbunden war, damit das verdampfende Chlorace-

tyl stetig zurückfliessen konnte. Die mehrmalige Wiederholung dieses Versuchs ergab die Bedingungen einer Einwirkung.

Bei 100° getrocknete Weinsäure braucht fein gepulvert etwa das vierfache Aequivalent Chloracetyl. Geringere Quantitäten davon verwendet lassen einen Theil Weinsäure ungelöst; — die Einwirkung ist bei der Anwendung von 1 Unze Weinsäure in 3 Stunden vollendet. — Man destillirt das überschüssige Chloracetyl und die gebildete Essigsäure ab — zuletzt in einem Kohlensäurestrom und breitet die erstarrte Masse auf eine poröse Thonplatte aus, welche die letzten schwer zu beseitigenden Reste der Essigsäure und des Chloracetyls aufnimmt und die Säure in Gestalt prismatischer Kryställchen von rein weisser Farbe zurücklässt.

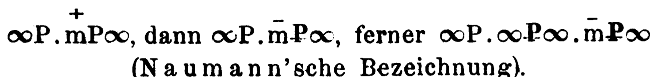
Da die entstandene Verbindung sublimirbar ist, so kann man die Darstellungsart zuletzt dahin umändern, dass nachdem sie bei 100° und fortwährendem Darüberleiten von trockner Kohlensäure möglichst von Essigsäure befreit worden ist, sie einer 140° nicht übersteigenden Temperatur aussetzt und so in einer Kohlensäureatmosphäre sublimirt. Obwohl es ziemlich langsam von Statten geht und man die Zersetzung eines Antheils der Säure kaum verhüten kann, so ist sie doch der anderen Art vorzuziehen, da unstreitig ein reineres Product erhalten wird. Es wäre nur noch zu erwähnen, dass grobgepulverte Weinsäurekrystalle auch bei fortgesetzter Erwärmung mit Chloracetyl sich nur schwer in demselben lösen, eine gelbgefärbte Lösung geben, die beim Abdestilliren sich mehr färbt, so dass die ganze zurückbleibende Masse dunkelbraun erscheint. Die übergehende Essigsäure riecht stark brenzlich. Ebenso konnte man die von Anderen wiederholt gemachte Wahrnehmung bestätigen, dass ganz reines Chloracetyl weniger energisch einwirkt als mit Phosphor und Phosphorchlorür verunreinigtes. Der Phosphor und die dann entstandene phosphorige Säure setzten sich bei dem längeren Erhitzen vollkommen compact geworden ab und lassen das noch geschmolzene Präparat

abgiessen; da dasselbe in dem Zustande, wie es durch längeres Erhitzen bei 100° im Kohlensäurestrom erhalten wird, immer noch beträchtliche Antheile Essigsäure zurückhält, welche bewirken, dass der Schmelzpunkt noch unterhalb 100° liegt. — Beim Erkalten erstarrt dann die Masse zu Aggregaten von Krystallen von radialfasriger Textur, die auf die eine oder andere oben angegebene Art gereinigt werden.

Die Krystalle haben im reinen Zustande keinen Geschmack; erst bei längerem Verweilen auf der Zunge tritt ein schwach saurer hervor.

Sie sind im Wasser, auf dem sie schwimmen, langsam aber in grosser Menge löslich, die Lösung reagirt stark sauer zersetzt die kohlensauren Salze der Alkalien und das kohlensaure Silberoxyd. Leicht und schnell löslich sind sie in Alkohol, in Aether, etwas schwieriger in Benzin, sehr schwer löslich nur in Terpentinöl.

Die Krystalle der sublimirten Verbindung gehören dem monoklinischen Systeme an; — soweit nämlich eine qualitative Bestimmung der Krystallformen unter dem einfachen Mikroskope sichere Anhaltspunkte geben kann. Es waren folgende Formen bemerkt worden:


$\infty P . \overset{+}{m} P \infty$, dann $\infty P . \bar{m} P \infty$, ferner $\infty P . \infty P \infty . \bar{m} P \infty$
(Naumann'sche Bezeichnung).

Sie schmelzen bei 135° und sublimiren auch bei dieser Temperatur; bei 250° kommt das Product zum Sieden und entbindet unter gleichzeitiger Bräunung des Rückstandes Essigsäure.

Die nach der ersten Art erhaltenen Krystalle (durch Ausbreiten der unter 100° schmelzenden Masse auf einer Thonplatte) sind sehr hygroskopisch und halten immer noch Spuren von Essigsäure zurück.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurde erhalten von: 0,286 Grm. Substanz 0,457 Grm. Kohlensäure und 0,102 Wasser.

Von (II.) 0,306 Grm. Substanz 0,4905 Grm. Kohlensäure und 0,1145 Grm. Wasser — woraus folgende procentische Zusammensetzung und mit Rücksicht auf ihre Entstehung und die nachfolgenden Analysenresultate die Formel berechnet wurde:

		I.	II.	Berechnet.
C_{16}	96	43,60	43,71	44,44
H_8	8	3,97	4,15	3,70
O_{14}	112	52,42	52,12	51,85
	216	99,99	99,98	99,99

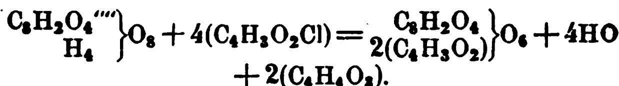
Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle sind grösser und auch viel beständiger an der Luft als die nicht sublimirten.

Die Analysen von ihnen ergaben bei der Verbrennung (für I.) von 0,4865 Grm. Substanz 0,796 Grm. Kohlensäure und 0,1685 Grm. Wasser — dann (für II.) von 0,504 Grm. Substanz, 0,819 Kohlensäure und 0,1719 Wasser.

Die Analysen waren mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt worden. — Auf Procente berechnet ergeben sich folgende Daten:

	I.	II.	Berechnet.
C_{16}	44,56	44,32	44,44
H_8	3,84	3,79	3,70
O_{14}	51,60	—	51,85

Die schon oben erwähnte Formel lässt den Process bei der Einwirkung des Chloracetyls auf Weinsäure nach folgender Gleichung überschauen:



$$\left.\begin{matrix} C_8H_2O_4'''' \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_8 + 4(C_4H_3O_2Cl) = \left.\begin{matrix} C_8H_2O_4 \\ 2(C_4H_3O_2) \end{matrix}\right\} O_6 + 4HO + 2(C_4H_4O_4).$$

Kocht man das substituirte Product einige Zeit mit Bleiessig, so erhält man ein gelblich-weisses Pulver als Niederschlag, das im Luftstrom unter sorgsamer Abhaltung von Kohlensäure getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

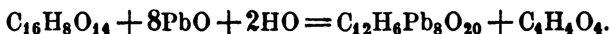
	I	II.	Berechnet.
C_{12}	6,37	6,25	6,74
H_6	0,56	0,45	0,56
Pb_8	77,36	77,36	77,70
O_{20}	15,72	15,95	14,98

Bei dem ersten Versuch wurden verwendet: 0,5775 Grm. des Pulvers, welche 0,135 Grm. Kohlensäure und 0,1295 Grm. Wasser ergaben.

Der zweite Versuch war mit 0,594 Grm. Substanz angestellt worden und hatte 0,1365 Grm. Kohlensäure und 0,0245 Grm. Wasser ergeben.

Das Blei war als Bleioxyd bestimmt worden. Aus dem Vorgeführten berechnet sich die Zusammensetzung des gelben Pulvers nach der Formel $C_{12}H_6Pb_8O_{20}$.

Die Entstehung dieses Productes wäre etwa durch folgendes Schema zu versinnlichen:



$$C_{16}H_8O_{14} + 8PbO + 2HO = C_{12}H_6Pb_8O_{20} + C_4H_4O_4.$$

Eine Probe der Säure war mit einer concentrirten Bleizuckerlösung anhaltend gekocht worden; — im Anfang blieb die Flüssigkeit klar, später traten mit den entweichenden Wasserdämpfen (das verdunstete Wasser wurde wieder ersetzt) auch Dämpfe von Essigsäure, an Geruch und der Reaction deutlich zu erkennen, auf, und die Flüssigkeit wurde trübe.

Der Niederschlag ward nach dem Erkalten abfiltrirt, ausgewaschen und in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. — Das Filtrat, im Wasserbade eingedampft, erstarrte krystallinisch, welcher Rückstand sich als Weinsäure erwies. — Zur Verification derselben war das saure Kalisalz und das Kalksalz dargestellt worden.

Löst man die acetylirte Weinsäure in Wasser und verdampft diese Lösung im Wasserbade, so entweicht viel Essigsäure, — zurück bleibt ein dicklicher farbloser Syrup von stark saurem Geschmack und Reaction, der erst nach sehr langer Zeit anfängt krystallinisch zu erstarren. — Trocknet man den erstarrten Theil bei 100° im Kohlensäurestrom, so entweichen noch viel Essigsäuredämpfe, und ist das Trocknen beendigt, was bei 4 Grm. Substanz beinahe vier Wochen dauerte, so ergiebt sich der Rückstand als Weinsäure, die noch Spuren von Essigsäure zurückhalten mag.

Zwei damit vorgenommene Analysen ergaben von 0,6135 Grm. Substanz 0,7515 Grm. Kohlensäure und 0,223 Grm. Wasser.

(II.) 0,4325 Grm. Substanz, 0,540 Grm. Kohlensäure und 0,159 Grm. Wasser, also:

	Berechnet.	I.	II.
C_8	32,0	33,406	34,05
H_6	4,0	4,039	4,08
O_{12}	64,0	62,555	61,87
	100		

Das Mehr von Kohlenstoff mag von Antheilen Essigsäure herrühren, die beim Trocknen zurückgehalten wurden, ebenso etwa von Spuren Chlor, zu deren Vermuthung das mit grüner Flamme erfolgende Abbrenen dieses so getrockneten Products auf Platinblech Veranlassung giebt.

Die Spaltung des neuen Products in Weinsäure und Essigsäure wurde auch durch Erhitzen desselben mit verdünnter Kalilauge bewirkt. — Sowohl die sublimirten Krystalle als auch die durch einfaches Austrocknen bereiteten zerfielen bei dieser Manipulation in ganz kurzer Zeit in ihre näheren Bestandtheile.

Trocknes Ammoniakgas über die neue Säure geleitet, wurde unter bedeutender Erwärmung absorbirt. Es zeigte sich ein weisses ammoniakhaltiges Sublimat; die ursprünglich weisse Masse hatte sich gelb gefärbt. Als dieselbe unter fortwährendem Darüberleiten von Ammoniakgas im Wasserbade gelind erwärmt worden war, vermehrte sich das erwähnte Sublimat, während der Rest bräunlich und sehr blasig wurde — er enthält ebenfalls Stickstoff und war so hygroskopisch, dass er in kurzer Zeit an der Luft zu einem braunen nicht krystallisirbaren Syrup zerfloss. Die braune, blasige Masse gab mit Kupferoxyd verbrannt von 0,1945 Grm. Substanz 0,2645 Grm. Kohlensäure und 0,119 Grm. Wasser, d. h.:

C 37,087 p.C.
H 6,798 „

Die wässrige Lösung der acetylirten Weinsäure mit kohlensaurem Natron genau neutral gemacht liess ein Salz in sternförmig gruppirten Krystallen anschiessen. — Dasselbe wurde bei 100° getrocknet und gab bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd:

	I.	II.	III.	Berechnet.	
C_{16}	33,811	32,983	32,921	32,431	96
H_{10}	3,985	3,529	3,592	3,378	10
Na_2	15,476	15,476	15,476	15,540	46
O_{20}	46,728	48,012	—	48,641	160
				99,990	312

Zur ersten Bestimmung waren verwendet worden: 0,2565 Grm. des Natronsalzes, welche 0,3180 Grm. Kohlensäure und 0,092 Grm. Wasser ergaben.

Bei dem zweiten Versuche gaben 0,351 Grm. Natronsalz 0,4245 Grm. Kohlensäure und 0,1115 Grm. Wasser.

Der dritte Versuch war mit 0,2985 Grm. Substanz angestellt worden, es resultirten 0,362 Grm. Kohlensäure und 0,0965 Grm. Wasser.

Die Bestimmung des Natrons geschah als kohlensaures Natron.

Der im Vergleich mit jenem, nach der aufgestellten Formel berechnete, etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt der Analysen des Natronsalzes mag darin seine Begründung haben, dass Spuren von Essigsäure noch an der zur Darstellung verwendeten Säurequantität hafteten, wie ja die Essigsäure auch durch lange fortgesetztes Austrocknen über Aetzkali nicht vollständig entfernt werden konnte.

Die Natronbestimmung gab auch einmal, mit dem Salze von einer nur kürzere Zeit getrockneten Quantität Säure angestellt, 16,4 p.C. statt der berechneten 15,54 p.C. Die bei den oben angeführten Versuchen gemachte Natronbestimmung geschah mit einem Salze, das mit den sublimirten Säurekrystallen dargestellt worden war.

Wir berechneten für das Anhydrid der acetylirten Weinsäure die Formel $C_{16}H_8O_{14}$. Für das Säurehydrat, wenn es im freien Zustande ein solches gäbe, wäre daher die Ableitung:



$$C_{16}H_8O_{14} + 4HO = C_{16}H_{12}O_{18}.$$

Der Versuch, ein saures Natronsalz darzustellen, indem von zwei gleichen Theilen der Anhydridlösung der eine genau neutralisirt und der andere dem ersten zugegeben wurde — gab ein negatives Resultat, indem unterm Exsiccator das neutrale Salz herauskrystallisirte — die freie

Säure aber zu einer amorphen durchsichtigen Masse darüber eintrocknete.

Das Kalisalz ist leicht in Wasser löslich und verhält sich ganz analog dem Natronsalze.

Das Barytsalz, durch doppelte Zersetzung des Natronsalzes mit Chlorbaryum erhalten, ist weiss, pulverig, unlöslich.

Das Kalksalz ist im Wasser löslich.

Die wässrige Lösung der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd versetzt, zersetzte das letztere, in Auflösung blieb ein weisses Salz; das, im dunkeln Vacuum getrocknet, stellenweise Zersetzung zeigte, stellenweise aber weiss geblieben war; die letzteren Antheile wurden der Analyse unterworfen.

0,4735 Grm. Substanz gaben 0,464 Grm. Kohlensäure und 0,1285 Grm. Wasser.

Die Formel wies nach diesen Daten auf ein saures Silbersalz hin:

	Berechn.	Gefunden.
C_{16}	26,75	26,724
H_{11}	3,06	2,442
Ag	30,08	32,84
O_{18}	40,11	37,994
	100	

Anmerkung. Ich habe Herrn Pilz zu diesen Versuchen in der Hoffnung veranlasst, vielleicht künstlich Citronensäure aus Weinsäure darstellen zu können, was jedoch, wie die Ergebnisse obiger Versuche zeigen, nicht gelingt.

Dr. Rochleder.

XXVIII.

Vorläufige Notiz über das vierfach-nitrirte Formèn (oder Vierfach-Nitrokohlenstoff).

Von

L. Schischkoff.

(Aus d. *Bullet. de l'acad. de St. Pétersbourg. T. V.* Vom Verf. mitgetheilt.)

Man weiss, dass das Trinitroacetonitryl, indem dasselbe die Elemente des Wassers bindet, sich in Kohlensäure, Ammoniak und Nitroform (Syn. dreifach-nitrirtes Formèn) verwandelt (*Compt. rend. XLV*, 144 u. d. J. LXXIII, 162).



$$\mathrm{C_2X_3N + 2H_2O = CO_2 + NH_3 + CX_3H}$$ *)

Das Nitroform ist eine starke Säure; sein Atom Wasserstoff lässt sich leicht durch Metalle, als: Kalium, Natrium, Ammonium, Zink, Quecksilber, Silber u. a. ersetzen, wodurch wahre Salze erhalten werden.

Andererseits kann derselbe Wasserstoff durch Brom und die Gruppe NO_2 ersetzt werden. Im ersten Falle wird Nitroform mit Brom, einige Tage hindurch, dem Einflusse des Sonnenlichts ausgesetzt; die Mischung entfärbt sich nach und nach, indem sich Bromwasserstoff bildet und sich theilweise entwickelt. Nach beendigter Reaction wird der erhaltene ölartige Körper mit Wasser ausgewaschen.

Der auf diese Weise erhaltene Körper ist in Wasser etwas löslich, farblos, bis $+12^0$ flüssig, jedoch unter dieser Temperatur erstarrt er zu einer weissen krystallinischen Masse. Für sich erhitzt wird er bei einer Temperatur von nahe 140^0 zersetzt; mit Wasser oder in einem Luftstrome kann er unzersetzt destillirt werden.

Noch leichter kann dieser Körper erhalten werden, wenn eine wässrige Lösung des Quecksilbersalzes, CX_3Hg, mit Brom behandelt wird. Die so erhaltene Bromverbindung hat folgende Zusammensetzung:



$$\mathrm{CX_3Br.}$$

*) $X = NO_2 = 46.$

Da es mir gelungen war, den im Nitroform enthaltenen Wasserstoff durch Brom zu ersetzen, so erwartete ich, dass derselbe Wasserstoff durch die Gruppe $N\Theta_2$ zu ersetzen sei.

In der That wurde dieses Resultat sehr leicht erzielt, indem ich einen Strom Luft durch eine Mischung von rauchender Salpetersäure mit starker Schwefelsäure und Nitroform leitete und die Mischung auf 100° erhitzte. Es destillirte hierbei eine Flüssigkeit über, welche beim Verdünnen mit Wasser einen in letzterem unlöslichen ölartigen Körper ausschied. Die darüber stehende saure Flüssigkeit wurde abgegossen und der ölartige Körper so lange mit Wasser gewaschen, bis alle saure Reaction verschwunden war.

Der so erhaltene Körper kocht bei einer Temperatur von 126°, ohne sich dabei zu zersetzen. Er wurde über Chlorcalcium destillirt, um ihn zu trocknen.

Dieser neue Körper ist farblos, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, leicht beweglich, und erstarrt bei + 13° zu einer weissen krystallinischen Masse. Er ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Weingeist und Aether.

Die Analyse gab für diesen Körper folgende Zusammensetzung:



$$\Theta X_4.$$

Dieser Körper ist merkwürdigerweise viel beständiger als Nitroform, da letzteres sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt.

Beim raschen Erhitzen des vierfach-nitrirten Formèns, explodirt dasselbe *nicht*, zersetzt sich jedoch unter Entwickelung einer grossen Menge salpetriger Dämpfe.

Die neue Verbindung entzündet sich nicht bei Berührung mit einer Flamme; sobald jedoch eine glimmende Kohle damit übergossen wird, so verbrennt die Kohle mit grossem Glanze.

XXIX.

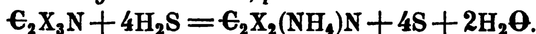
Vorläufige Notiz über das zweifach-nitrirte Acetonitryl.

Von

L. Schischkoff.

(Aus d. *Bullet. de l'acad. de St. Pétersbourg. T. V.* Vom Verf. mitgetheilt.)

Es ist bereits früher von mir gezeigt worden, dass das *Trinitroacetonitryl* beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff nach folgender Gleichung *Binitroammonyl* bildet (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *T. XLIX, p.* 310 u. d. Journ. LXXIII, 162):



$$C_2X_3N + 4H_2S = C_2X_2(NH_4)N + 4S + 2H_2O.$$

Trinitro-acetonitryl. Binitryammonyl.

Bei weiterer Untersuchung gelangte ich zu folgenden Resultaten:

Das Binitroammonyl ist nichts anderes als ein Ammoniaksalz einer neuen Säure, nämlich des Binitroacetonitryls:



$$C_2X_2HN.$$

Diese Säure wird erhalten, indem man eine wässrige Lösung des Binitroammonyls, welche mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt war, mit Aether schüttelt. Nachdem die ätherische Schicht abgegossen, wurde der Aether abgedampft, wobei eine dickflüssige, syrupartige Flüssigkeit zurückblieb, in welcher sich nach und nach farblose, durchsichtige, voluminöse Tafeln ausschieden. Diese Krystalle enthalten, nach den Ergebnissen einiger Analysen, Krystallwasser.

Es ist mir noch nicht gelungen, die Säure in reinem Zustande zu erhalten, jedoch regenerirte ich daraus das Binitroammonyl mittelst Ammoniak. Andererseits stellte ich aus dieser Säure das Kalium- und Silbersalz dar, welche analysirt wurden.

Beide Salze sind in Wasser löslich, krystallisirbar und haben folgende Zusammensetzung:





Beim Behandeln des Binitroacetonitryls oder eines der Salze mit rauchender Salpetersäure wird leicht das Trinitroacetonitryl regenerirt.

Alle diese Thatsachen beweisen die Existenz des Binitroacetonitryls und stellen seinen entschiedenen Säurecharakter fest.

Das Säuresalz explodirte unter dem Hammer heftig, ohne jedoch entfernt die Empfindlichkeit des Knallsilbers in dieser Beziehung zu äussern.

Bei Einwirkung des Broms auf das Silbersalz des Binitroacetonitryls, in Gegenwart von Wasser, bildet sich Bromsilber und ein ölartiges Product, welches wahrscheinlich nach folgender Formel zusammengesetzt ist:



Ich beabsichtige, die ferneren Untersuchungen dieser Producte bald zu unternehmen, glaube indessen nachstehenden Schluss hier anführen zu dürfen:

Wenn man im Acetonitryl oder auch im Sumpfgas auf directem Wege einen Theil des Wasserstoffs durch die Gruppe $N\Theta_2$ ersetzt, so ertheilt man den übrigen Atomen Wasserstoff einen metallischen Charakter, ohne dass dadurch seine *metaleptischen* Charaktere merklich verlöscht werden.

Die Gesammtheit dieser neuen Thatsachen und besonders die Entdeckung des Binitroacetonitryls sind, nach meiner Meinung, wichtige Stützen für die Annahme der rationellen Formel der Knallsäure, welche schon längst von Gerhardt vorgeschlagen und neuerdings von Kekulé vertheidigt wurde.

XXX.

Ueber salpetersaures Eisenoxyd.

Von

Robert Wildenstein in Aachen.

Für das krystallisirte salpetersaure Eisenoxyd giebt Ordway die Formel: $Fe_2O_3, 3NO_5 + 18HO$ (dies. Journ. Bd. LIII, p. 64), dagegen fand Hausmann das Salz als $Fe_2O_3, 3NO_5 + 12HO$ zusammengesetzt (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 109). Die beiden Formeln verlangen:

Fe_2O_3	80	19,80	Fe_2O_3	80	22,86
$3NO_5$	162	40,10	$3NO_5$	162	46,28
$18HO$	162	40,10	$12HO$	108	30,86
	404	100,00		350	100,00

und bedingen ersichtlich eine bedeutend von einander abweichende procentische Zusammensetzung des Salzes, welche Differenzen mir Veranlasung gaben, die bei der fabrikmässigen Darstellung der reinen salpetersauren Eisenbeize erhaltenen Krystalle von seltener Vollkommenheit und Grösse näher zu untersuchen. Genannte Beize wird durch Sättigen von wenig verdünnter Salpetersäure mit Eisen und Abdampfen der Lauge bis auf 48—50° Baumé angefertigt. Eine auf diese Art bereitete Lösung im Gewichte von 2½ Ctr. hatte nach Verlauf von 1½ Jahren, in welcher Zeit solche an einem kühlen Orte zufällig gänzlich unberührt gestanden, circa 10 Pfd. würfelförmige vollkommen reine wasserhelle Krystalle abgesetzt (vergl. Schönbein, Pogg. Ann. XXXIX, 141). Dieselben bildeten sich somit aus einer Lösung, welche nur eine höchst geringe Quantität freier Salpetersäure enthielt, während behufs Darstellung der bis jetzt beschriebenen und untersuchten Krystalle der zu krystallisirenden Lösung eine grosse Menge Salpetersäure zugefügt wurde.

Bei der quantitativen Analyse ergaben:

2,027 Grm.	2,0242	$BaOSO_3$	=	NO_5	46,26 p.C.
2,2643 „	2,248	„	=	„	46,00 „
2,8775 „	0,6537	Fe_2O_3	=		22,72 p.C.

Die Zusammensetzung des Salzes entspricht hiernach in Uebereinstimmung mit der Analyse von Hausmann der oben für dasselbe bereits angeführten Formel:

$$Fe_2O_3, 3NO_5 + 12HO.$$



		Berechnet.	Gefunden.		Hausmann.
Fe_2O_3	80	22,86	32,72		21,47
$3NO_5$	162	46,28	46,26	46,00	46,78
$12HO$	108	30,86	31,02		31,75
	350	100,00	100,00		100,00

XXXI.

Notizen.

1) *Acetylen.*

Das von Berthelot beschriebene Acetylen, C_4H_2, hat Miasnikoff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 330) auf einfache Weise ziemlich reichlich darstellen gelernt.

Wenn rohes Brom- oder Chlorvinyl in eine abgekühlte ammoniakalische Silbernitratlösung geleitet wird, so scheidet sich ein gelbes, später grauwerdendes Pulver neben einem schweren Oel aus. Letzteres ist Bromvinyl, ersteres Silberacetylen. Leitet man dieses Bromvinyl von neuem in die Silberlösung, so bildet sich kein Silberacetylen mehr, wenn nicht der Bromvinyldampf zuvor eine heisse alkoholische Kalilösung passirt hatte. Geschah diess, dann bildet sich Silberacetylen reichlich und Bromvinyl verdichtet sich gar nicht mehr.

Das Silberacetylen ist getrocknet sehr leicht zersetzbar, es explodirt beim Erwärmen, Schlagen, Reiben, in Chlor oder Chlorwasserstoffgas. Mit wässriger Salzsäure entwickelt es brennbares Acetylengas, C_4H_2, mit concentrirter Salpetersäure bildet es einen krystallinischen Körper. Die Zusammensetzung scheint, wenn es sauerstofffrei ist, $C_4H_2Ag_2$ zu sein.

Darnach scheint die Entstehung des Acetylens so vor sich zu gehen: $C_4H_3Br = C_4H_2$ und HBr.

---

2) *Ueber Arbutin.*

Die in einer früheren Mittheilung (s. dies. Journ. LXXV, 483) angedeuteten Veränderrungsproducte des Arbutins hat A. Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 292) theilweis weiter verfolgt und giebt darüber folgende Notizen.

Binitroarbutin entsteht durch Behandlung des Arbutins mit concentrirter Salpetersäure. Die gelbe Lösung liefert bei Zusatz eines mehrfachen Volums Alkohol hellgelbe dünne Nadeln, die leicht in Wasser, weniger in Weingeist und nicht in Aether sich lösen. Sie bestehen aus $C_{24}H_{14}(NO_4)_2O_{14} + 4\dot{H}$ und verlieren bei 100° ihr Krystallwasser. Erhitzt schmelzen sie und erstarren krystallinisch. Mit Metallsalzen giebt ihre Lösung im Allgemeinen keine Fällungen.

Binitrohydrochinon. Wird die wässrige Lösung des Binitroarbutins mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so scheiden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit glänzende goldgelbe Blättchen von Binitrohydrochinon aus. Dieselben lösen sich in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht und ebenso in Alkohol und Aether. Ihre Lösung färbt die Haut purpurroth und wird durch Alkalien veilchenblau; die ammoniakalische Lösung verliert gekocht Ammon, wird purpurroth und lässt beim Verdampfen grüne murexidähnliche Krystalle.

Die gelben Krystalle bestehen aus $C_{12}H_4(NO_4)_2O_4 + 3\dot{H}$ und verlieren ihren Wassergehalt im Vacuo. Ihre Lösung in Wasser fällt Bleizucker braunroth, Sublimat und Quecksilberoxydulsalz nicht, Salpetersäure zersetzt in der Wärme die Krystalle, indem Geruch nach Nitroform entsteht.

Bekanntlich lässt sich Hydrochinon direct nicht in eine Nitroverbindung umwandeln.

Chlor verwandelt das Arbutin in ein Gemenge von den gechlorten Producten des Chinons, unter denen sich auch Monochlorchinon befindet, weil die gelblichen Krystalle die Haut braun färben.

---

3) *Glycyrrhizin ein Glykosid.*

Das aus der russischen Süssholzwurzel nach dem etwas modificirten Verfahren von Lade ausgezogene Glycyrrhizin ist nach v. Gorup-Besanez (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 236) ein Glykosid, über dessen Zusammensetzung nur eine wahrscheinliche Formel gegeben ist, da die Analysen nicht gut charaktarisirter Präparate mancherlei Bedenken lassen.

Das möglichst gereinigte Glycyrrhizin ist amorph, gelblich-weiss, bittersüss von Geschmack, schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser, kaltem Alkohol und erwärmtem Aether löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner, Alkali mit rothgelber Farbe. Erhitzt schmilzt es und verbrennt mit russender Flamme. Salpetersäure greift es stark an und bildet in der Wärme eine gelbe krystallisirbare Nitrosäure.

Die wässrige Lösung des Glycyrrhizin wird gefällt durch Chlorbaryum, Bittersalz, Kupfervitriol, Bleiessig und Eisenchlorid. Die Verbindungen sind überbasisch, unkrystallisirt und nur theilweis von constanter Zusammensetzung, daher wenig geeignet, eine Formel des Glycyrrhizin darauf zu gründen.

Die *Bleiverbindung* ist getrocknet blassgelb, unlöslich in Wasser und Alkohol und stimmt am nächsten mit der Formel $C_{48}H_{40}O_{22}\dot{P}b_6 = \dot{P}b_2C_{48}H_{36}O_{18} + 4.(\dot{P}b\dot{H})$.

Die *Kalkverbindung* ist blassgelb und besteht aus $\dot{C}a_3(C_{48}H_{36}O_{18})_2 + 4\dot{H}$.

Einige Stütze für die Formel $C_{48}H_{36}O_{18}$ bietet das Verhalten des Glycyrrhizin gegen Salpeter-Schwefelsäure und Salpetersäure, wodurch ein gelbes in Alkohol und

Aether lösliches Pulver von der Zusammensetzung $C_{48}H_{34}O_{18}$ gebildet wird.

Durch verdünnte kochende Säuren wird das Glycyrrhizin zerspalten in gährungsfähigen Zucker, welcher aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte, und in ein braungelbes Harz, welches durch Knochenkohle entfärbt werden kann, was beim Glycyrrhizin nicht gelingt. Das Spaltungsproduct — es mag Glycyrretin heissen — ist unkrystallisirbar und hat keine constante Zusammensetzung.

---

4) *Entschwefelung des Leucins.*

Das im thierischen Organismus vorkommende, wie das künstlich dargestellte Leucin enthalten nach Städeler einen schwefelhaltigen Körper beigemengt, der durch Bleiessig soll entfernt werden können.

v. Gorup-Besanez (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 230) hat diess nicht bestätigt gefunden, schlägt aber zur Entschwefelung des Leucins folgendes Verfahren als zweckentsprechend vor.

Man löst Leucin in mässig verdünnter Kalilauge, setzt eine kalische Auflösung von Bleioxyd hinzu und kocht, worauf sich bald Schwefelblei ausscheidet. Das Filtrat von diesem neutralisirt man genau mit Schwefelsäure, dampft zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit kochendem Alkohol. Sollte das aus dem kochenden Weingeist in perlglänzenden Blättchen ausgeschiedene Leucin nicht ganz schwefelfrei sein, so wiederholt man die ganze Operation. — Auf dieselbe Weise kann man auch dem Cystin seinen Schwefel entziehen.

Welcher Natur jene schwefelhaltige Beimengung ist, kann der Verf. nicht angeben, das aber hat er geprüft, dass sie nicht Cystin sei.

---

5) *Einfache Darstellung des Glykogens.*

Bei der Injection von kaltem Wasser durch die Pfortader in die Leber bemerkte Gerlach, dass die austretende Flüssigkeit erst rosenroth und dann milchigweiss abfloss. Beide setzten nach einiger Zeit ein weisses flockiges Gerinnsel ab und das Ueberstehende blieb opalisirend. Diese Opalisirung rührt von Glykogen her, und man kann dasselbe nach v. Gorup-Besanez (Ann. der Chem. und Pharm. CXVIII, 227) leicht rein gewinnen, wenn man folgendermassen verfährt.

Die Flüssigkeit wird mit Essigsäure angesäuert, schnell aufgekocht, das Filtrat vom Eiweisscoagulum mit dem doppelten Volum 90procentigen Alkohols vermischt und der flockige Niederschlag mit Alkohol völlig ausgewaschen. Denselben löst man hierauf in Wasser und verfährt genau noch einmal so wie vorher. Dann scheidet sich das Glykogen mit ein wenig Fett verunreinigt aus, wovon man es durch Aether befreit.

Das so gewonnene Glykogen ist schneeweiss, mehlartig, amorph, löst sich auch in kochendem Wasser nur mit Opalisiren. Die Lösung wird durch Eisessig *nicht* gefällt, sondern klarer, durch Jod weinroth.

Die von Klincksieck ausgeführte Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$.

---

6) *Verhalten des Bromäthylens zu Brucin.*

Durch Behandlung des Brucins mit Bromäthylen bei 100° erhielt Schad (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 207) eine krystallisirte Verbindung, welche beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in perlglänzenden Blättchen sich rein abschied. Dieselbe war geruchlos, schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether, leicht in kochendem Wasser löslich und bestand aus $C_{50}H_{30}N_2O_8Br_2$. Brom wurde daraus durch salpetersaures Silberoxyd nur zur Hälfte, durch Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd aber völlig entfernt. Die aus Wasser krystallisirte Verbindung

enthält 6 Atome Wasser, welche bei 100° weggehen. Der Verf. betrachtet sie als das Bromür des *Brucinbromäthylen-ammoniums*, $\left.\begin{matrix}C_{46}H_{26}O_8\\(C_4H_4Br)\end{matrix}\right\}N_2Br + 6\dot{H}$.

Die salzsaure Verbindung, entstanden durch Zusatz von Salzsäure zu dem Filtrat des mit Silbernitrat gefällten Bromürs, giebt mit Platinchlorid einen anfangs flockigen, dann krystallinischen orangegelben Niederschlag $\left.\begin{matrix}C_{46}H_{26}O_8\\(C_4H_4Br\end{matrix}\right\}N_2Cl + PtCl_2$.

Wird das Bromür durch Silberoxyd zersetzt, so bildet sich eine stark alkalische Flüssigkeit, welche aus der Luft Kohlensäure anzieht und zu einem zähen Firniss verdampft. Diese Flüssigkeit enthält die Base Brucinvinylammonium-oxydhydrat, $\left.\begin{matrix}C_{46}H_{26}O_8N_2\\C_4H_3, H\end{matrix}\right\}O_2$. Denn sättigt man dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure und fügt Platinchlorid hinzu, so entsteht ein citronengelber Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{50}H_{29}O_8N_2Cl + PtCl_2$.

Sättigt man sie mit verdünnter Schwefelsäure und setzt eben so viel Schwefelsäure hinzu als zur Sättigung verbraucht wurde, so bilden sich beim Verdampfen grosse durchsichtige Krystalle des sauren Sulfats $C_{50}H_{28}O_8N_2\dot{H}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S} + 6\dot{H}$, welche an der Luft zerfallen, und bei 100° 2 Atome und bei 130° die übrigen 4 At. Wasser verlieren.

---

7) *Nicotin und Chlorbenzoyl*

vereinigen sich nach Will (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 206) unmittelbar zu einer zähflüssigen Verbindung, die unter wasserfeiem Aether krystallinisch strahlig erstarrt, an feuchter Luft schnell zerfliesst und aus $C_{24}H_{12}NO_2Cl$ besteht. Mit wasserfreiem Aether gewaschen und über Schwefelsäure gebracht erhält sich die krystallinische Beschaffenheit, und so ist die Substanz der Analyse unterworfen.

Wahrscheinlich ist die Verbindung Benzoylnicotinammoniumchlorid, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}NCl$; man kann sie aber auch als das salzsaure Salz der Aminbase Benzoylnicotin ansehen, und dann ist ihre Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}NHCl$.

---

8) *Aschenanalyse von Trapa natans.*

Die Asche der Blätter und Fruchtschalen von *Trapa natans* enthalten eine ungewöhnlich grosse Menge von Eisen- und Manganoxyd, während das Wasser des Teichs, in dem sie wachsen, nur wenig davon enthält. v. Gorup-Besanez (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 220) betrachtet diese Thatsache als einen Beleg für das Vermögen der Pflanzen, ihre Nahrung sich auswählen zu können, wie es Liebig für die Wasserlinsen annimmt.

Die analytischen Resultate, welche Klincksieck, Stern und Herzogenrath erhielten, sind folgende:

Die aus einem in der Keuperformation belegenen Teich bei Unterbürg im Pegnitzthal unweit Nürnberg gewachsene Pflanze wurde im Mai und Juni vor der Blüthe gesammelt, getrocknet, von den Früchten befreit und gut ausgewaschen. Die Einäscherung geschah erst in der Platinschale, dann in der Muffel bei sehr schwacher Rothgluth.

Die Früchte waren schon ein Jahr abgefallen und auf dem Wasser umhergeschwommen; sie wurden gebürstet und mit Wasser gewaschen, bis sie glänzend waren und wie vorher eingeäschert. Die meisten derselben hatten keinen Kern mehr und ihre innere Schalenschicht war mit einer schwarzen pulvrigen Masse von Eisen- und Manganoxyd überzogen.

Die im Mai gesammelte Pflanze, bei 100° getrocknet, hinterliess 29,64 p.C. Asche, die im Juni gesammelte 15,924 p.C. In beiden Fällen war die Asche braun, enthielt nur Spuren Phosphorsäure und entwickelte mit Salzsäure Chlor.

Die Fruchtschalen, bei 100° getrocknet, gaben 7,754 p.C. Asche, welche sich wie die der ganzen Pflanze verhielt.

Das untersuchte Teichwasser war klar, von neutraler Reaction und 1,0004 spec. Gew. Es hinterliess von 10000 Th. 1,1900 bei 130° getrockneten Rückstand, der nach schwachem Glühen 0,7840 betrug; die Summe der bei Analyse des Wassers erhaltenen Bestandtheile betrug 0,8044.

Die Resultate aller Analysen sind diese: es enthielten

	100 Th. geglühter Rückstand des Teichwassers	der Pflanze im Mai.	der Pflanze im Juni.	d. Fruchtschalen.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	1,902	28,66	27,34	4,84
$\dddot{\bar{\mathrm{Fe}}}$	1,119	29,62	23,40	68,60
$\dot{\mathrm{Mn}}\dddot{\bar{\mathrm{Mn}}}$	0,149	7,57	14,70	9,64
$\dot{\mathrm{Ca}}$	42,243	14,91	17,65	9,78
$\dot{\mathrm{Mg}}$	18,088	7,56	5,15	0,91
$\dot{\mathrm{K}}$	9,075	6,89	6,06	1,26
$\dot{\mathrm{Na}}$	9,212	1,41	2,71	0,63
Cl	1,181	0,65	0,46	0,41
$\dddot{\mathrm{S}}$	17,031	2,73	2,53	3,92

---

9) *Ueber den Purpur der Alten.*

Lacaze Duthiers benutzte zu seinen Versuchen über den schon so vielfach untersuchten Farbstoff mehrerere Muschelarten, nämlich *Purpurea haemastoma*, *P. lapillus*, *Murex brandaris*, *M. trunculus*, *M. erinaceus*, und gelangte damit zu folgenden Resultaten (*Compt. rend. L*, *p.* 463).

Die Purpurmaterie wird zuerst als farbloser Stoff von einem ziemlich begrenzten Theil des Mantels der Purpurschnecken abgesondert.

Sie ist kein Product einer eigentlichen Drüse, sondern wird von einer an der Oberfläche ausgebreiteten drüsigen Partie abgesondert. Der körnige aber lösliche Inhalt dieses Theils erzeugt den Purpur. Aber nicht nur die Murex und Purpura, sondern die meisten Gasteropoden scheinen auf der Oberfläche ihres Mantels fast an denselben Punkten

eine Substanz abzuscheiden, die in histologischer Beziehung der Purpurmaterie ähnlich ist, aber andere Eigenschaften als diese besitzt. Sie ist bei einigen gefärbt, bei anderen ungefärbt und wird vom Sonnenlichte nicht verändert.

Das Product der Purpurschnecke ist farblos, weiss oder etwas gelblich am lebenden Thier und wird durch Bestrahlung unter Mitwirkung der Feuchtigkeit schön violett, es durchläuft Gelb, Blau, dann Roth und nimmt natürlich auch die Mischfarben grün und violett an, was man besonders im zerstreuten Lichte sehr gut beobachten kann; während aber das Gelb bei längerer Einwirkung ganz verschwindet, bleibt Blau *immer* in ziemlicher Menge zurück, wesshalb der Purpur immer mehr oder weniger violett ist.

Diese Eigenschaft, im Lichte die Farbe zu ändern, gestattet, photographische Bilder mit der Purpurmaterie auf Seide, Battist etc. hervorzubringen; in denselben entspricht das Gelblichgrün dem Weiss, das mehr oder weniger dunkle Violett dem Schwarz der gewöhnlichen Photographien.

Da der Purpur also ohne Einwirkung des Lichts nicht existirt, so mussten die Alten nothwendig diese Eigenschaft desselben gekannt kaben, um so mehr, als Plinius sowohl diese Veränderung erwähnt als auch den vom Verf. bei der Farbeentwickelung stets beobachteten Knoblauch ähnlichen Geruch, und da wir ferner annehmen können, dass sich der Purpur damals wie heute gebildet, und dass sich die Natur der Thiere seitdem nicht verändert habe, so folgt, dass der Purpur der Alten, nicht, wie öfter gesagt wurde, ein rother sondern ein *violetter* Farbstoff war. Cornelius Nepos giebt auch bestimmt an, dass der violette Purpur zuerst am meisten geschätzt war. Seine Nuançen wechselten aber mit der Mode und dem Geschmack, so färbte man z. B. den Stoff zwei Mal, um eine sattere und lebhaftere Farbe zu erhalten, und nannte diesen: *purpura dibapha.* Ebenso kann der Ton verändert werden durch Mischungen verschiedener Muschelspecies. Mit *Murex trunculus* erhält man jedoch ein Blau

fast ohne Roth, aber auch ein Violett. So lange man nur die thierische Substanz als Purpur verwendete, muss die Farbe immer mehr oder weniger dunkelviolett, jedoch näher dem Roth als dem Blau, gewesen sein, als man sie aber durch Mineralfarben ersetzte, wurde sie mehr und mehr roth, und heutzutage versteht man unter Purpur das Roth eines Cardinalmantels.

Die Ursache endlich, warum der Purpur so geschätzt war, ist in seinem Ursprunge zu suchen; als ein Product des Lichts verbleicht er im Lichte nicht, wie das Cochenilleroth und musste selbst unter dem blendenden und lichtreichen Himmel Italiens und des Orients immer seine schöne Farbe behalten.

---

10) *Neues Verfahren, Jod auf trocknem Wege nachzuweisen und zu bestimmen.*

Von S. de Luca.

(Compt. rend. t. XLIX, p. 214.)

Dieses Verfahren, wie das früher (s. dies. Journ. LXI, 137) mitgetheilte, gründen sich auf die Eigenschaft des Broms die Jodüre unter Freiwerden von Jod zu zersetzen, ohne auf die Chlorüre und Bromüre zu wirken. Ich bestimmte desshalb a. a. O. das Jod durch Einwirkung einer titrirten Bromlösung, gegenwärtig führe ich dagegen die Bestimmung auf trocknem Wege und in verschlossenen Gefässen aus. Die Reaction beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und wird mit Hülfe der Wärme einer einfachen Lampe vollendet. Das Verfahren ist folgendes:

Man bringt in eine an einem Ende verschlossene Glasröhre etwas trocknes neutrales Jodkalium, oder am besten etwas trocknes, nicht geschmolzenes Jodsilber, lässt dann in die Röhre ein kleines, an beiden Enden ausgezogenes und zugeschmolzenes, Bromdampf enthaltendes Röhrchen herabgleiten, verdrängt die Luft in der Röhre durch trockne Kohlensäure und schmilzt sie schnell zu. Zerbricht man durch einiges Schütteln das Röhrchen mit Bromdampf, so

tritt Zersetzung des Jodürs ein und es entwickeln sich violette Joddämpfe oder das Jod setzt sich krystallisirt an die kälteren Röhrentheile an. Hat man etwas mehr Jodür zu zersetzen, so füllt man umgekehrt dieses in das kleine Röhrchen und die grosse Röhre mit Bromdampf. Beim Oeffnen der Röhre unter Wasser steigt dieses rasch empor, ein Beweis für die vollkommene Absorption des Broms.

Bringt man Cyansilber und Jodür mit Brom auf diese Weise zusammen, so entsteht Jodcyan, das sich beim schwachen Erhitzen in weissen seideglänzenden Schuppen an die kälteren Röhrentheile anlegt. Ist das Jodsilber gegen das Cyansilber im Ueberschuss vorhanden, so beobachtet man sogar violette Joddämpfe.

Dieses Verfahren kann leicht zur Nachweisung des Jods in Regenwässern etc. angewendet werden, man darf dieselben nur mit Silberlösung fällen, und den ausgewaschenen Cl, J oder Br enthaltenden trocknen Silberniederschlag auf die angegebene Weise mit Bromdampf zersetzen.

Um das Jod quantitativ nach diesem Verfahren zu bestimmen, habe ich kleine gewogene Mengen Bromdampf nach und nach mit Jodsilber zusammengebracht; dasselbe ist vollkommen zersetzt, wenn keine violetten Dämpfe mehr zu bemerken sind, oder besser, wenn man die rothgelben Bromdämpfe erscheinen sieht. Die Menge des angewendeten Broms giebt durch Rechnung die in Freiheit gesetzte Jodmenge. Das Resultat kann übrigens dadurch controlirt werden, dass man durch Alkohol das freigewordene Jod auflöst und durch titrirte schweflige Säurelösung bestimmt, oder die dadurch entstehende Jodwasserstoffsäure in Form von Jodsilber wägt.

Das Verfahren ist zwar sehr schwierig, die Ausführung giebt aber genaue Resultate, denn das Jod bleibt frei, ist an allen seinen Eigenschaften zu erkennen, und man hat durch Anwendung verschlossener Gefässe keine Verluste zu befürchten.

---

11) *Ueber das Vorkommen von Vanadin im Eisenerz von Baux (Frankreich).*

Zwischen Arles und Toulon, in der Gemeinde Baux, findet sich ein ziemlich grosses Lager eines eisenhaltigen Minerals, das wegen des bedeutenden Thonerdegehaltes nicht auf Eisen verarbeitet werden kann. Berthier, der dasselbe einmal früher untersuchte, erhielt 52,0 p.C. Thonerde, 27,6 p.C. Eisenoxyd, 20,4 p.C. Wasser und Spuren von Chrom, und Dufrenoy zählte dasselbe daher zu den Gibsiten.

H. Deville (*Compt. rend. XLIX, p.* 210) hat dasselbe von Neuem untersucht und fand folgende Zusammensetzung:

Krystallisirter kohlensaurer Kalk	12,7
Eisenoxyd	34,9
Thonerde etc.	30,3
Wasser	22,1
	100,0

Er fand aber ausserdem darin Kieselsäure, Phosphorsäure (mittelst salpetersaurem Ceroxyd), Titan (?) und beträchtliche Mengen von *Vanadin*.

Das Mineral giebt bei Behandlung mit Aetznatron, dann mit Wasser, um die Thonerde auszuziehen, eine alkalische Lösung, aus der sich farblose reguläre Oktaëder (Winkel 109° 15′ oder 109° 20′) ausschieden, die der Verf. anfänglich für die dem Fremy'schen Kalialuminat entsprechende Natronverbindung hielt, von der die Analyse jedoch zeigte, dass sie ein vanadinsaures Natron ist, mit 47,8 p.C. oder 12 Aeq. Wasser. Es färbt sich beim Lösen in Salzsäure roth und entwickelt Chlor. Die Krystalle geben mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme eine schöne grüne Perle, mit Salpeter die charakteristische orangegelbe Farbe. Ausserdem beweisen alle Reagentien auf nassem Wege das Vorhandensein von Vanadinsäure. Man kann durch Ueberschichten der Mutterlauge mit concentrirtem Alkohol die Bildung dieser Krystalle sehr erleichtern.

Um das Vanadin aus dem Eisenerz von Baux abzuscheiden, zieht man durch Salzsäure daraus den Kalk aus, pulverisirt und mischt es mit der Hälfte seines Gewichts Aetznatron, befeuchtet mit etwas Wasser, damit das Natron die Masse gleichmässig durchdringe, und erhitzt sie in einem gusseisernen Gefäss bis zum Rothglühen. Man laugt nun die Masse mit kochendem Wasser aus, filtrirt das feinzertheilte Eisenoxyd ab und leitet Schwefelwasserstoff ein, wodurch anfangs die Thonerde gefällt wird, dann

aber die Lösung sich langsam dunkelroth färbt (wie übermangansaures Kali), indem sich Natronsulfovanadat bildet. Die Lösung giebt mit Schwefelsäure oder Essigsäure beim Kochen einen Niederschlag von braunem Schwefelvanadin, das durch Rothglühen sich in geschmolzene Vanadinsäure umwandelt.

Die schönen Farben, welche die Vanadinverbindungen zeigen, lassen vermuthen, dass es auf billigere Weise und in grösserer Menge als bisher dargestellt, technische Verwendung, wie etwa in der Porcellanfabrikation, wird finden können.

---

12) *Vanadin im Thon von Gentilly (Frankreich).*

P. Beauvallet (*Compt. rend. t. XLIX, p.* 301) erhielt beim Schmelzen des Thones von Gentilly mit kohlensaurem Natron eine blaugrün gefärbte Masse, deren Färbung nicht von Mangan, sondern, wie die Analysen zeigten, von Vanadin herrührte.

Um es daraus darzustellen, schlägt der Verf. folgendes Verfahren vor. Man lässt den gebrannten, zerstossenen Thon mit 3 p.C. kohlensaurem Natron und einer genügenden Menge Wasser einige Stunden kochen und filtrirt die Kieselsäure, Thonerde und fast alle Vanadinsäure enthaltende Flüssigkeit ab, übersättigt mit Schwefelsäure, dann mit Ammoniak und setzt Schwefelammonium zu. Nach zweistündiger Digestion filtrirt man die Thonerde und Kieselsäure ab und setzt zu der das Vanadin als Schwefelvanadin - Schwefelammonium enthaltenden Flüssigkeit Essigsäure in Ueberschuss, wodurch besonders beim Kochen der Lösung das Schwefelvanadin herausfällt. Dieses Sulfür giebt beim Rösten in der Rothgluth die Vanadinsäure.

Oder man verfährt auf folgende Weise, um das Vanadin aus der Natronlösung abzuscheiden. Man kocht die Lösung mit überschüssigem Chlorammonium, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, filtrirt Kieselsäure und Thonerde ab und versetzt das Filtrat mit Gerbsäurelösung, wodurch ein voluminöser schön blauschwarzer Niederschlag von gerbsaurem Vanadin entsteht, der beim Rösten in der Rothgluth gleichfalls Vanadinsäure zurücklässt.

Terreil hat nach dieser Methode verschiedene Thone aus der Umgebung von Paris behandelt, darin aber kein Vanadin gefunden, wohl aber Titansäure und Tantalsäure daraus abgeschieden.

XXXII.

Ueber das Amylen und einige damit isomere Substanzen.

Von

A. Bauer.

(Aus dem 48. Bd. d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Vom Verf. mitgetheilt.)

Zur Darstellung des Amylens C_5H_{10} sind mehrere Wege angegeben worden. Gewöhnlich bedient man sich zur Bereitung dieses Körpers des Chlorzinks, welches mit Amylalkohol erhitzt eine ziemlich beträchtliche Menge von Amylen liefert. Bevor ich auf den eigentlichen Gegenstand meiner Abhandlung, die dem Amylen isomeren Körper und ihre Entstehungsweise betreffend, übergehe, will ich mir erlauben Einiges über die Darstellung des Amylens überhaupt vorauszuschicken.

Meiner Erfahrung gemäss ist es zur Darstellung des Amylens am zweckmässigsten nicht eine Lösung von Chlorzink, sondern festes geschmolzenes Chlorzink anzuwenden.

Der zur Darstellung des Amylens zu verwendende Amylalkohol muss natürlicherweise durch fractionirte Destillation gereinigt sein. Es mag hier erwähnt werden, dass die Destillation des Amylalkohols mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist und zwar, dass der Siedepunkt des Amylalkohols meistens kein sehr constanter ist. Pasteur hat gezeigt, dass der Amylalkohol ein Gemenge zweier sich in ihren meisten Eigenschaften gleichen Alkohole sei, deren einer die Polarisationsebene zu drehen vermag, der andere jedoch nicht.

Der drehende Alkohol hat nur einen Siedepunkt von 128° C., während der nicht drehende bei 132° C. kocht. Da aber beide mit einander innig gemengt sind, so beginnt der reine Amylalkohol gewöhnlich bei 128° C. zu

sieden und sein Siedepunkt steigt sehr gleichförmig und höchst langsam auf 132° C, Pasteur*) giebt an, dass der active Amylalkohol, dargestellt aus amylschwefelsaurem Baryt, welcher 15—20 Mal umkrystallisirt wurde, in einer 50 Centim. langen Röhre eine Drehung von 20° nach Links zeigte. Ich habe hier in Wien Kartoffelfuselöl gekauft und es auffallend stark drehend gefundeu. Der Destillation unterworfen beobachtete ich, dass, nachdem alles was unter 125° destillirte, von dem Rest noch etwa ⅓ bei 127—129° C. überging. Dieser Theil des Fuselöls wurde noch zwei Mal fractionirt und in dem bei 128° C. übergegangenen Theil mittelst des Soleil'schen Polarisationsinstrumentes die Drehung bestimmt und für eine 500 Mm. lange Röhre gleich 15° gefunden also fast eben so gross wie die von Pasteur für vollkommen gereinigten activen Amylalkohol angegeben wird.

Der dritte Drittheil des Fuselöls destillirt zwischen 128 und 132°, meist bei letzterer Temperatur über und war auch durch mehrmalige Destillation noch nicht reiner inactiver Amylalkohol geworden, dreht jedoch die Polarisationsebene schwächer als der bei 128° kochende Theil.

Behufs der Darstellung des Amylens ist es am zweckmässigsten, 1½ Theile geschmolzenes Chlorzink in einem früher erhitzten eisernen Mörser so fein als möglich zu stossen und das Pulver in einem geräumigen Ballon mit 1 Theil Amylalkohol zu übergiessen. Das Gemenge lasse man nun unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen, wobei sich eine Menge Chlorzink im Alkohol auflöst und diesen in eine dicke Flüssigkeit verwandelt. Bevor man zur Destillation schreitet, schüttelt man noch gut um, damit ja alle Klumpen von Chlorzink, die sich immer bilden, zerstört und besonders die Wände des Glasballons gleichförmig mit Amylalkohol befeuchtet werden, da sonst bei der Destillation der Ballon unfehlbar zerspringen würde.

Bei der Destillation beobachtet man folgende Erscheinungen: Bei 70—80° C. beginnt das Chlorzink auf den Amylalkohol zu reagiren und die Dämpfe von Amylen

*) *Compt. rend. XLI, 296* u. dies. Journ. LXVII, 195.

destilliren sehr regelmässig mit Wasserdämpfen und etwas Fuselöl gemischt. Bald bildet sich aber ein brauner Schaum an der Oberfläche der Flüssigkeit und das Kochen wird unter Entwickelung von kleinen Bläschen ein sehr allgemeines.

Die Temperatur steigt hierbei auf 130—140° und jetzt ist dem Processe die grösste Aufmerksamkeit zuzuwenden, denn in dem Maasse als das Thermometer steigt, bildet sich auch ein dichter Schaum an der Oberfläche der Flüssigkeit, der immer höher und höher steigt und es eben nothwendig macht, dass ein grosses Gefäss angenwendet wird.

Ist der Moment der Schaumbildung eingetreten, so kann man die Operation ruhig unterbrechen, die ganze Menge des gebildeten Amylens ist bereits überdestillirt. Uebrigens ist zu bemerken, dass bei dieser Gelegenheit im Momente, in welchem das Thermometer 150—160° C. erreicht hat, meistens ein so heftiges Steigen und Dampfentwickeln eintritt, dass man schleunigst den Ballon vom Kühlrohre trennen muss, um nicht durch die massenhaft entwickelten heissen Dämpfe ein theilweises Herausschleudern des Destillats hervorzurufen. Das Destillat wird in einer mit Kochsalz und Eis möglichst gut gekühlten Vorlage aufgesammelt, in welche die Dämpfe überdiess durch eine mit Wasser gut gekühlte L i e b i g'sche Röhre streichen.

Um aus dem Destillate, welches aus Amylen, aus mehreren ihm isomeren Körpern, aus Wasser und unzersetztem Fuselöl besteht, das Amylen möglichst vollständig und rein zu gewinnen, unterwirft man dasselbe vorerst der Destillation im Wasserbade, wobei man in der Vorlage alles auffängt, was im Wasserbade, also unter 100° C. überdestillirt.

Das so erhaltene Destillat wird nun mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium geschüttelt, dann wieder im Wasserbade destillirt und alles aufgefangen was unter 60° C. übergeht. Diese Menge wird nun mit einigen Stückchen Natriummetall versetzt und nochmals destillirt, wobei man nur das unter 45° C. übergegangene als Amylen sammelt.

Uebrigens ist das so erhaltene Amylen noch nicht vollkommen rein, sondern stets mit einer nicht unbeträchtlichen Menge von Amylwasserstoff C_5H_{12} gemengt, welcher bei 30° C. siedet und somit nur sehr schwer vollkommen vom Amylen, dessen Siedepunkt 35° C. ist, getrennt werden kann.

Unterwirft man den im Wasserbade nicht überdestillirten Theil der weiteren fractionirten Destillation, so können hieraus noch mehrere andere dem Amylen isomere Körper abgeschieden werden.

Die Beobachtung der Siedetemperatur bei dieser Destillation liess folgendes wahrnehmen: Anfänglich stieg die Temperatur rasch von 100° auf 130—132° und erhielt sich lange Zeit bei dieser Höhe, wobei reiner, durch die Einwirkung des Fuselöls nicht veränderter Amylalkohol destillirte.

Das Thermometer erhob sich hierauf langsam auf 160° C. und blieb lange in der Nähe dieser Temperatur stehen.

Es destillirt hierbei Balard's *Paramylen* $C_{10}H_{20}$ über.

Inzwischen war der aus dem Ballon von der Darstellung des Amylens herrührende Rückstand mit warmem Wasser behandelt worden, wodurch sich die halb teigige Masse theilweise löste, während ein dickflüssiges Oel sich an der Oberfläche der Flüssigkeit abschied. Diess wurde mit dem über 170° C. kochenden Theil des Destillates vereinigt und mit demselben der weiteren Destillation unterworfen.

Rasch aufwärts steigend erreichte das Thermometer die Temperatur von 240° und erhielt sich lange zwischen 240 und 250° C. Der bei dieser Temperatur übergegangene Theil wird zur weiteren Untersuchung besonders aufgefangen.

Der Kochpunkt des Rückstandes stieg indess immer mehr und mehr und erreichte endlich 390° C. Es wurde schliesslich ein unter geringer Zersetzung bei 390—400° C. übergegangenes Product aufgesammelt.

Jene bei dieser Destillation erhaltenen Flüssigkeiten welche vermuthen liessen, einen constanten Siedepunkt zu besitzen, wurden einer weiteren fractionirten Destillation unterworfen, wobei so lange Stückchen von Natriummetall hinzugesetzt wurden, als diese noch durch die Erwärmung sich auflösten. Es ist diess das einzige Mittel, um den erhaltenen Kohlenwasserstoff zu reinigen.

In Folgendem sind die Eigenschaften dieser Producte und ihre chemische Zusammensetzung angegeben.

Amylen, C_5H_{10}.

Die Eigenschaften des Amylens sind wohl durch die Arbeiten Balard's, Cahours' u. A. zur Genüge bekannt.

Die Dichte desselben fand ich bei 0° gleich 0,6633. Diese Bestimmung wurde, so wie alle anderen unten noch mitgetheilten Dichtenbestimmungen, mittelst eines mit Eis umgebenen Pyknometers vorgenommen. Das Lichtbrechungsvermögen wurde von meinem Freunde Herrn Dr. Adolf Weiss von diesem, sowie bei allen gleich zu beschreibenden Körpern vorgenommen und folgende Zahlen gefunden:

$n_b = 1{,}3716$, $n_n = 1{,}3735$, $n_{\mathfrak{G}} = 1{,}3750$, $n_{\mathfrak{g}} = 1{,}3760$ *).

Diamylen (*Paramylen*).

Balard hatte schon einen bei 160° C. kochenden Kohlenwasserstoff aus den mit dem Amylen aus dem Fuselöl sich bildenden Körpern abgeschieden, dessen Analyse mitgetheilt und mit Rücksicht auf diese und seine Dampfdichte ihm die Formel $C_{10}H_{20}$ gegeben.

Ich fand den Siedepunkt dieses Körpers gleich 165° C. und seine Dichte bei 0° gleich 0,7777.

Für das Lichtbrechungsvermögen ergab sich:

$n_b = 1{,}4216$, $n_n = 1{,}4213$, $n_{\mathfrak{G}} = 1{,}4243$, $n_{\mathfrak{g}} = 1{,}4254$.

---

*) Das n_b $n_{\mathfrak{G}}$ n_n ... bedeutet wie immer die Brechungsexponenten der Linien b, $\mathfrak{G}$, n, ... für die Bezeichnung dieser Linien (s. Sitzungsber. d. kais. Acad. XXXIII, p. 589 ff. und XLIII, p. 209).

Ich glaube es wäre zweckmässig, mit Rücksicht auf die unten zu beschreibenden Körper diesen Kohlenwasserstoff *Diamylen* zu nennen.

Das Diamylen brennt mit schöner, weisser Flamme, riecht angenehm obstartig, löst sich fast in allen Verhältnissen in Alkokol und Aether, sowie in einem Gemisch von beiden. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser gefällt. *Salpetersäure* wirkt sehr energisch darauf ein und bildet Substitutionsproducte.

Brom verbindet sich mit demselben unter heftiger Temperaturerhöhung. Es wird über diese Reaction unten das Nähere mitgetheilt werden.

Triamylen, $C_{15}H_{30}$.

Aus dem bei 240—250° C. destillirten Theil der Flüssigkeit wurde durch wiederholte Fractionirung eine ziemlich beträchtliche Menge eines bei 245—248° C. siedenden Products erhalten, welches der Analyse unterworfen folgende Resultate gab:

I. 0,262 Grm. Substanz gaben 0,8145 Grm. Kohlensäure und 0,3375 Grm. Wasser.

II. 0,266 Substanz gaben 0,829 Grm. Kohlensäure und 0,3445 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden.		Berechnet.
	Anal. I.	Anal. II.	
Kohlenstoff	84,7	84,99	85,7
Wasserstoff	14,3	14,5	14,3
	99,0	99,5	100,0

Diese Zahlen zeigen, dass der vorliegende Körper, wie zu erwarten war, dem Amylen isomer ist. Die Bestimmung der Dampfdichte ergab folgende Resultate:

Gewicht des Ballons mit Luft	39,7275
Gewicht des Ballons mit Dampf	60,9775
Temperatur der Wage	16,5° C.
Temperatur beim Einschmelzen	305° C.
Capacität des Ballons	365 C.C.
Volum der zurückgebliebenen Luft	4,5 C.C.
Barometerstand	736 Mm.

Hieraus berechnet sich die Dampfdichte gleich 7,6. Diese Zahl ist aber drei Mal so gross als die für die Dampfdichte des Amylens auf eine Condensation von 4 Volumen berechnete, das ist 7,4.

Die Zusammensetzung dieses Körpers wird demnach durch die Formel $C_{15}H_{30}$ ausgedrückt, und ich schlage vor, diesen Körper *Triamylen* zu nennen.

Das Triamylen ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem an das Terpentinöl erinnernden Geruch. Es ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol nicht in allen Verhältnissen mischbar und zwar nur in einem Ueberschusse desselben löslich, leichter löslich in Aether und einem Gemenge aus Alkohol und Aether.

Es brennt mit heller, weisser und russender Flamme.

Seine Dichte ist gleich 0,8139. Das Lichtbrechungsvermögen:

$n_b = 1,4585$, $n_D = 1,4500$, $n_E = 1,4512$, $n_F = 1,4525$.

Tetramylen, $C_{20}H_{40}$ (?).

Schon Balard hat die Existenz eines Kohlenwasserstoffes wahrscheinlich gemacht, der der Formel $C_{20}H_{40}$ entspricht. Nach meinen Versuchen dürfte derselbe unter den bei 390—400° destillirten Producten zu suchen sein.

Ich war nicht in der Lage, die Dampfdichte des bei 390 bis 400° C. übergegangenen Theiles zu bestimmen, habe aber nichtsdestoweniger den so hoch siedenden Körper durch mehrmaliges Destilliren im luftleeren Raume gereinigt und analysirt.

Die Analysen, deren Mittheilung wohl überflüssig erscheinen dürfte, stimmten mit der empirischen Formel des Amylens überein. Die Dichte der dicken und schwach bräunlichen Flüssigkeit wurde bei 0° gleich 0,8710 gefunden. In Alkohol ist diese Flüssigkeit nur schwer, in Aether und einem Gemische aus Alkohol und Aether leichter löslich.

Der von mir vorgeschlagenen Nomenclatur entsprechend müsste diesem Körper, wenn ihm die Formel $C_{20}H_{40}$ zukommt, der Name *Tetramylen* gegeben werden.

Es wären somit alle die dem Amylen polymeren Körper mit dem Namen Polyamylene zu bezeichnen.

Ueber die Ursache der Bildung der Polyamylene.

Um die Ursache zu erforschen, welche die Bildung der verschiedenen dem Amylen isomeren Körper veranlasst, wurden mehrere Versuche angestellt.

Vorerst wurde ganz reines Amylen in eine Röhre eingeschmolzen und für sich zuerst während nahezu 100 Stunden im Wasserbade, dann aber durch 8—10 Stunden im Oelbade auf mehr als 300° C. erhitzt.

Beide Versuche zeigten, dass das Amylen hierdurch nicht verändert werde.

Nachdem also festgestellt war, dass blosse Hitze keine Umwandlung des Amylens in die höher siedenden isomeren Producte veranlassen kann, wurden mehrere andere Versuche vorgenommnn, die ich nun kurz beschreiben will.

Einwirkung von Chlorzink auf Amylen.

Vollkommen reines mit Natrium digerirtes und zu wiederholten Malen fractionirtes Amylen wurde mit festem, geschmolzenen Chlorzink in eine Glasröhre eingeschmolzen und diese durch 36 Stunden im Wasserbade auf 100° C. erwärmt.

Nach dieser Zeit wurde die Röhre geöffnet, das Amylen herausgenommen und der Destillation unterworfen. Die Hauptmasse destillirt als unverändertes Amylen bei 35° C. über.

Der Siedepunkt stieg aber gegen Ende der Destillation bis 160° C. und hielt sich bei dieser Temperatur einige Zeit constant, stieg dann sehr langsam bis 170° und noch weiter. Bei 250° war noch nicht alles übergegangen, aber die geringe Menge des Rückstandes machte eine weitere Beobachtung des Siedepunktes unmöglich.

Der bei 160° C. übergegangene Theil wurde nach nochmaliger Destillation der Analyse unterworfen, ebenso die bei ungefähr 200° C. überdestillirte Partie. Folgendes sind die Resultate der Analyse:

Substanz I. vom Siedepunkt 160°: 0,2185 Grm. Substanz gaben 0,688 Grm. Kohlensäure und 0,2920 Grm. Wasser.

Substanz II. vom Siedepunkt 250°: 0,266 Grm. Substanz gaben 0,829 Grm. Kohlensäure und 0,3445 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
Kohlenstoff	85,7	84,99	85,8
Wasserstoff	14,3	11,7	14,8

Diese Zahlen stimmen mit der für die Formel C_5H_{10} berechneten annähernd überein.

Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab folgende Resultate:

Gewicht des Ballons mit Luft	72,4115
Gewicht des Ballons mit Dampf	73,2975
Temperatur der Wage	13,5° C.
Temperatur beim Einschmelzen	255° C.
Capacität des Ballons	385 C.C.
Zurückgebliebenes Luftvolum	2 C.C.
Barometerstand	748 Mm.
Hieraus berechnet sich die Dampfdichte	= 5,09

Es ist dieselbe also doppelt so gross wie die des Amylens und die untersuchte Substanz mithin mit dem Diamylen oder Balard's Paramylen identisch.

Für dieses berechnet sich die Dampfdichte auf eine Condensation von 4 Volumen gleich 4,9, Balard fand 5,8.

Hierauf wurde anstatt des festen Chlorzink eine concentrirte Lösung dieses Körpers angewendet und diese durch mehrere Tage mit dem Amylen in einem zugeschmolzenen Rohre erhitzt.

Nach dem Aufbrechen der Röhre wurden die zwei Flüssigkeitsschichten mittelst eines Trichterchens von einander getrennt und das Amylen der Destillation unterworfen.

Es hatte seinen Siedepunkt nicht verändert, jedoch den ihm eigenthümlichen, an faulen Kohl erinnernden Geruch verloren.

Es ist zu bemerken, dass P. Duroy*), der sich viel mit Amylenbereitung beschäftigt, beobachtet hat, dass das mittelst Chlorzinklösung aus Amylalkohol abgeschiedene Amylen weniger riecht als das mit festem Chlorzink dargestellte.

Es scheint also hieraus hervorzugehen, dass der Geruch des Amylens nicht eine demselben eigenthümliche Eigenschaft sei, sondern von einer kleinen Menge dasselbe begleitenden Verunreinigung herrühre.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen.

Concentrirte Schwefelsäure wurde mit Amylen in einer Glasröhre eingeschmolzen und diese durch 48 Stunden der Temperatur von 100° C. ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit war die ganze Masse dunkel gefärbt und die Schwefelsäure durch eine grosse Menge ausgeschiedener Kohle schwarz und fest geworden, beim Aufbrechen der Röhre entwich eine grosse Menge schwefliger Säure.

Der flüssig gebliebene Theil des Röhreninhaltes wurde herausgenommen, mit Kalilösung gewaschen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Destillation unterworfen. Unverändertes Amylen war fast keines mehr vorhanden. Das Thermometer stieg bei der Destillation sogleich auf 160° und höher. Da nur wenig Substanz der gänzlichen Zerlegung unter Abscheidung von Kohle entgangen war, so kann der Siedepunkt der zu folgender Analyse verwendeten Masse nicht angegeben werden. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,227 Grm. Substanz gaben 0,699 Grm. Kohlensäure und 0,2915 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden.	Berechnet.
C_5	84,1	85,7
H_{10}	14,3	14,3
	98,4	100,0

Man sieht demnach, dass auch durch Erhitzen mit Schwefelsäure eine dem Amylen isomere Substanz erhalten wurde, und es wird gleichzeitig aus der energischen

*) *Journ. de Pharm. T. XXXI.*

Wirkung der Schwefelsäure auf das Amylen klar, warum es nicht zweckmässig ist, sich zur Darstellung des Amylens der Reaction der Schwefelsäure auf das Fuselöl zu bedienen. Derselbe Versuch wurde mit verdünnter Schwefelsäure wiederholt, wobei aber keine Veränderung des Amylens wahrgenommen werden konnte.

Einwirkung einiger anderer Substanzen auf Amylen.

Es wurden ferner Amylen in einer Röhre mit festem und in einer zweiten mit einer Lösung von Kochsalz, dann in einer dritten mit Chlorcalcium und in einer vierten mit einer Lösung von Chlorcalcium, endlich in einer fünften mit reinem Wasser eingeschmolzen und diese Röhren sowohl durch nahezu 100 Stunden im Wasserbade als auch durch 16 Stunden im Oelbade auf etwa 150° C. erwärmt, ohne dass nach dem Aufbrechen derselben eine Veränderung des Amylens hätte wahrgenommen werden können. Nur eine Röhre mit Chlorcalcium liess eine jedoch zweifelhafte Spur eines hoch siedenden Products im Destillationsgefässe zurück.

Es geht somit aus diesen Versuchen hervor, dass die Veränderung des Amylens in die ihm polymeren Kohlenwasserstoffe unter dem Einflusse stark wasserentziehender Mittel erfolgt, und es wäre sehr wünschenswerth, diese Versuche auf die dem Amylen homologen Kohlenwasserstoffe auszudehnen.

Reaction des Broms auf die Polyamylene.

Giesst man Brom tropfenweise zu Amylen, so wird bekanntlich nach Cahours Bromamylen $C_5H_{10}Br_2$ gebildet.

Es schien mir interessant die Einwirkung des Broms auch auf die höheren dem Amylen isomeren Körper kennen zu lernen.

Lässt man Brom tropfenweise zu irgend einem der oben beschriebenen Körper treten, so beginnt sogleich eine sehr heftige Reaction. Aehnlich wie beim Amylen verbindet sich jeder Tropfen des Broms mit dem Kohlenwasserstoff unter Zischen und heftiger Temperaturerhöhung;

Es entwickeln sich sogleich Dämpfe von Bromwasserstoff, anfänglich bleibt die Masse ungefärbt, denn die braune Farbe des Broms verschwindet sogleich, wenn es mit dem Kohlenwasserstoff in Berührung kommt. Bald nimmt aber die Flüssigkeit eine violette Farbe an, die bei fortgesetzter Zugabe von Brom in blauschwarz und endlich in schwarz übergeht. Diese Farbenänderung ist durch Abscheidung von Kohle hervorgerufen, indem schliesslich, wenn man so lange Brom hinzugiebt, als noch eine Reaction erfolgt, der Hauptprocess der vor sich geht der ist, dass sich Bromwasserstoff bildet und Kohle abscheidet.

Umgiebt man das Gefäss, in welchem man das Brom auf den Kohlenwasserstoff einwirken lässt, mit Eiswasser, so geht der Process weit ruhiger vor sich und die Entwickelung von Bromwasserstoff ist bei weitem nicht so reichlich, wie wenn man die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt.

Auch ist die Bromwasserstoffentwickelung desto heftiger, je höher zusammengesetzt der Kohlenwasserstoff ist. Nimmt man aber das Gefäss, in welchem man, während es mit Eis oder einer Frostmischung umgeben war, das Brom hat auf den Kohlenwasserstoff einwirken lassen, heraus und hält es nur einige Minuten an der Luft, so treten bei 14—16° C. sogleich die oben beschriebenen Erscheinungen ein.

Bromwasserstoff entwickelt sich unter heftigem Aufschäumen, und schliesslich wird massenhaft Kohle abgeschieden. Um zu untersuchen, ob es überhaupt möglich ist, das Brom ohne Bromwasserstoffentwickelung mit den Polyamylenen zu verbinden, wählte ich das Diamylen, $C_{10}H_{20}$ (Paramylen), und liess das Brom auf die ätherische Lösung desselben einwirken. Bei gewöhnlicher Temperatur oder blos durch kaltes Wasser gekühlt trat ebenfalls reichliche Bromwasserstoffentwickelung ein. Als ich jedoch die Reaction in einem langhalsigen Ballon vornahm, der tief in einer Frostmischung aus Kochsalz und Eis steckte, in der eine Temperatur von —17° C. herrschte, war gar keine Gasentwickelung bemerkbar. Um die Menge des Broms zu bestimmen, welche zugegeben wurde, war

dieses in eine graduirte Glasröhre gebracht worden, nachdem das Gewicht eines Cubikcentimeters ermittelt war. 16 Grm. Diamylen wurden in Aether gelöst angewendet und etwa 18 Grm. Brom waren erforderlich, um, nachdem die ersten Tropfen immer sogleich entfärbt wurden, endlich eine bleibende rothe Färbung hervorzurufen. Zugleich hatte sich die Flüssigkeit in zwei Theile gesondert. Einen unteren, welcher aus dem Bromür des Diamylens, durch einen Ueberschuss von Brom stark rothbraun gefärbt, bestand und einen oberen, der eine ebenfalls aber schwach roth gefärbte ätherische Lösung von Bromür war.

Die verwendeten 18 Grm. Brom und 16 Grm. $Є_{10}H_{20}$ entsprechen nahezu der Formel $\left.\begin{matrix}Є_{10}H_{20}\\Br_2\end{matrix}\right\}$

Ich liess nun noch einmal so viel Brom zutropfen, wodurch die Menge der unteren Schicht sich sehr vermehrte.

Es scheint also, dass das Bromür des Diamylens mit überschüssigem Brom vermischt, in Aether nicht löslich ist.

Nun liess ich einige Zeit stehen, um dem Kohlenwasserstoff zu gestatten, sich vollständig mit dem Brom zu verbinden und schüttelte dann mit eiskalter Kalilösung. Es trat Entfärbung ein und die Masse trennte sich anfänglich in drei Schichten; eine davon war eine wässrige Lösung von Bromkalium und Kali, die andere ein Gemenge von Brom mit dem Bromür des Kohlenwasserstoffes und die dritte eine ätherische Lösung des Bromürs.

Sobald aber Entfärbung eingetreten, mithin alles überschüssige Brom verschwunden war, konnten auch nur noch zwei Schichten beobachtet werden, eine schwere, wässrige und eine leichte: die ätherische Lösung des Bromürs. Beide Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt und dann das Bromür zu wiederholten Malen mit Eiswasser geschüttelt und gewaschen, schliesslich von einer Frostmischung umgeben, durch Chlorcalcium getrocknet.

Das getrocknete reine Bromür ist nun der Zersetzung unter Bromwasserstoffentwickelung nur sehr wenig unterworfen Die ganze Masse konnte zur Vertreibung des

Aethers im Wasserbade erwärmt werden, und nur nachdem etwas stärker erhitzt wurde, trat Schwärzung und Zersetzung ein.

Diese Analyse dieser Substanz ergab Zahlen, welche mit der für die oben aufgestellte Formel $C_{10}H_{20}Br_2$ sehr nahe übereinstimmten.

Dieses *Bromür des Diamylens* ist eine fast farblose mit russender und mit einem grünen Rande eingesäumter Flamme brennende Flüssigkeit, besitzt einen etwas scharfen aber angenehmen fast obstartigen Geruch. In Aether, Alkohol, sowie in einem Gemische beider ist es leicht löslich. Der Siedepunkt kann eben so wenig als die Dampfdichte angegeben werden, da die Substanz in hohem Grade der Zersetzung durch die Wärme unterworfen ist. Auf trocknes essigsaures Silberoxyd wirkt das Diamylenbromür sehr heftig ein und ich habe den hierbei stattfindenden Process, der wohl zur Darstellung eines Glykols Anlass geben wird, zum Gegenstande meiner Untersuchungen gemacht.

Eben so wie das Diamylen kann auch das Triamylen bei niederer Temperatur und in ätherischer Lösung ohne Bromwasserstoffentwickelung mit Brom verbunden werden; das erhaltene Bromür kann aber nicht rein dargestellt werden, da es sich schon bei Temperaturen unter 0° heftig zersetzt. Ich habe es bei — 15° C. mit festem essigsauren Silberoxyd zusammengebracht, wodurch bedeutende Temperaturerhöhung und dadurch bedingte theilweise Zersetzung eintrat.

Auch diese Reaction wird Gegenstand einer späteren Untersuchung sein.

Mit Vergnügen ergreife ich schliesslich die Gelegenheit, um Herrn Professer Schrötter für die Güte, mit der er mir alle Mittel seines Laboratoriums zur Ausführung meiner Untersuchungen zur Verfügung stellte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

XXXIII.

Ueber einige Reactionen des Bromamylens $C_5H_{10}Br_2$.

Von

A. Bauer.

(Aus dem 48. Bd. d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Vom Verf. mitgetheilt.)

Mit Untersuchungen über das Amylenoxyd beschäftigt, war ich genöthigt, grössere Quantitäten von Bromamylen darzustellen und benutzte diese Gelegenheit, um auch diesen Körper näher zu studiren, da über denselben ebenso wie über seine Derivate, ausser den kurzen Mittheilungen von Cahours*), nur wenig bekannt geworden ist. Der Umstand, dass der Amylenglykol sowohl als insbesondere das Amylenoxyd in manchen Reactionen ein wesentlich anderes Verhalten zeigen, wie ihre Homologen niederer Ordnung, bewog mich, dem Bromamylen eine grössere Aufmerksamkeit zu schenken, indem vermuthet werden konnte, dass auch dieser Körper sich in mancher Beziehung anders verhält, als die ihm homologen Bromverbindungen. Man kann in der That beim Bromamylen beobachten, dass es sich in einer ganzen Reihe von Reactionen auf zweierlei Arten zerlegt.

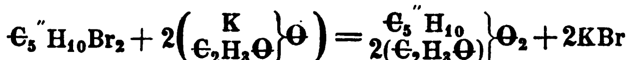
Einmal sieht man das Molekül C_5H_{10} als Radical austreten, ein anderes Mal hingegen scheidet sich ein Aequivalent Wasserstoff vom Amylen und wird durch Brom ersetzt, es entsteht das gebromte Amylen C_5H_9Br, welches selbst wieder wie das Amylen als zweiatomiges Radical auftritt.

*) *Compt. rend. de l'Acad. XXXI, 294. Ann. de Chim. et de Phys. (3.) XXXVIII, 90* u. dies. Journ. XVII, 213.

Einwirkung von essigsaurem Kali oder essigsaurem Silberoxyd auf das Bromamylen.

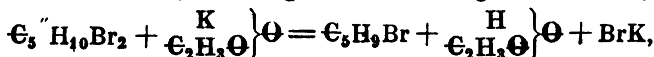
Die Einwirkung des essigsauren Silberoxyds sowohl als die des essigsauren Kalis auf Bromamylen versinnlichen beide Arten von doppelter Zerlegung, deren das Bromamylen unter gleichen Umständen fähig ist, je nachdem ein oder zwei Aequivalente des Acetats in den Process treten.

Im ersten Falle wird, wie Würtz zeigte, nach der Gleichung



$$C_5''H_{10}Br_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_5''H_{10}\\2(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O_2 + 2KBr$$

Bromkalium und zweifach-essigsaures Amylenoxyd gebildet, im zweiten Falle, den folgende Gleichung versinnlicht,



$$C_5''H_{10}Br_2 + \left.\begin{matrix}K\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = C_5H_9Br + \left.\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + BrK,$$

entsteht neben Bromkalium und Essigsäure das gebromte Amylen, dessen oben erwähnt wurde, und welches von Cahours*) zuerst dargestellt wurde.

Man kann auch bei der Einwirkung des dem Bromamylen homologen Bromäthylens $C_2''H_4Br_2$ auf essigsauures Silberoxyd oder essigsaures Kali das Vorsichgehen dieser beiden Processe beobachten. Aber hier ist der zweitgenannte, nämlich der die Entstehung des gebromten Aethylens $C_2''H_3Br$ veranlassende Process, dem ersten, der die Bildung von essigsaurem Aethylenglykol zur Folge hat, sehr untergeordnet.

Beim Bromamylen hingegen kann man beide Processe sehr leicht neben einander beobachten. Bei der Einwirkung von essigsaurem Silberoxyd bildet sich allerdings sehr wenig gebromtes Amylen und scheint dessen Bildung durch eine heftige Einwirkung beider Körper auf einander begünstigt zu werden. Wendet man nach der von Atkinson zur Darstellung des Aethylenglykols angegebenen Methode statt essigsaurem Silberoxyd das

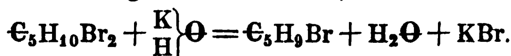
*) A. a. O.

essigsaure Kali an, so überzeugt man sich bald, dass bei dieser Methode quantitativ so schlechte Resultate erhalten werden, dass ich bei der Darstellung des Amylenglykols stets der Anwendung des Silbersalzes den Vorzug gegeben habe. Der Grund ist eben der, dass bei der Anwendung von Kalisalz neben Glykolacetat eine beträchtliche Menge von gebromtem Amylen entsteht, auf welches weder das essigsaure Kali noch das essigsaure Silberoxyd weiter einwirkt.

Die Verschiedenartigkeit des Processes, nicht aber die langsame Reaction, wie ich früher mitgetheilt*) hatte, sind der Grund, warum dem Silbersalz der Vorzug gegeben werden muss.

Darstellung und Eigenschaften des einfach- und des dreifach-gebromten Amylens.

Es entsteht das gebromte Amylen nach **Cahours** aus dem Bromamylen stets, wenn man auf dasselbe weingeistige Kalilösung einwirken lässt, nach der Gleichung:



$$C_5H_{10}Br_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C_5H_9Br + H_2O + KBr.$$

Zu seiner Darstellung ist es am zweckmässigsten, folgendes Verfahren einzuhalten. Das Bromamylen wird in einem entsprechenden Gefäss mit sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung zusammengebracht und nöthigenfalls so viel absoluter Alkohol zugesetzt, bis sich beide Flüssigkeiten gut mischen. Man giebt unter beständigem Umschütteln so viel Kalilösung zu, bis die Flüssigkeit nach einigem minutenlangen Stehen stark alkalisch ist. Es bildet sich hierbei ein bedeutender Absatz von Bromkalium, dieser wird abfiltrirt, der Niederschlag mit möglichst wenig Alkohol ausgewaschen und die abgelaufene klare Flüssigkeit abdestillirt, wobei man nicht versäumen darf, einige Platindrähte in dieselbe zu legen. Man destillirt bis fast zur Trockenheit.

Der Rückstand muss, mit Wasser behandelt, diesem

*) *Bulletin de la societé chimique de Paris in* **Wurtz's** *Répertoire de chimié pure. Avril 1860* u. dies. Journ. LXXX, 159 u. 360.

eine stark alkalische Reaction ertheilen. Sollte diess nicht der Fall sein, so muss im alkoholischen Destillat Kali aufgelöst und dasselbe nochmals der Destillation unterworfen werden. Das Destillat wird hierauf mit viel Wasser gemischt, wodurch es sich trübt und das gebromte Amylen ausscheidet. Nach einigen Stunden ist diess vollständig beendigt, man trennt die untere Schichte mit einem Scheidetrichter von der oberen, welche Wasser ist, und unterwirft dieselbe der theilweisen fractionirten Destillation.

Sie beginnt bei 75—80° C. zu kochen, der Kochpunkt steigt aber beständig und hält sich am längsten zwischen 100 und 110° C. Man destillirt bis 130° C. ab Bei dieser Temperatur geht aber schon eine Zerlegung vor sich, die Flüssigkeit bräunt sich, und erhitzt man noch weiter, so steigt das Thermometer unter Schwärzung des Rückstandes, Abscheidung von Kohle und Bildung von Bromwasserstoff bis auf 200° C.

Folgende sind die Resultate der Analyse des bei circa 100° überdestillirten Theiles:

0,74 Grm. Substanz gaben 1,095 Grm. Kohlensäure und 0,4085 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	40,2	40,3
Wasserstoff	6,1	6,0
Brom	—	53,7

Das so erhaltene gebromte Amylen ist eine völlig wasserklare nicht unangenehm riechende leicht bewegliche Flüssigkeit, welche an der Luft braun wird. In seinem Verhalten gegen *Brom* zeigt es die grösste Aehnlichkeit mit dem Amylen selbst, und verbindet sich mit demselben zu einer dem Bromamylen entsprechenden Verbindung



$$C_5H_9{}^{Br}_{Br_2}.$$

Diese Verbindung bildet sich auch auf eine ganz ähnliche Weise wie das Bromamylen. Um sie darzustellen, muss man das gebromte Amylen in einen langhalsigen Ballon bringen, welcher mit einer Kältemischung umgebne

ist, und die für zwei Aequivalente erforderliche Menge Brom tropfenweise zugeben.

Jeder Tropfen Brom verbindet sich unter Zischen und grosser Temperaturerhöhung mit dem gebromten Amylen. In dem Maasse als das Brom zugegeben wird, wird die Masse dick und erstarrt endlich zu einem festen rothbraunen Magma. Dieses wird nun herausgenommen, zu wiederholtenmalen zwischen Fliesspapier ausgepresst und aus der ätherischen Lösung umkrystallisirt.

Folgendes sind die Ergebnisse der Analyse dieser Substanz:

0,452 Grm. Substanz gaben 0,320 Grm. Kohlensäure und 0,126 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	19,3	19,4
Wasserstoff	3,2	3,0
Brom	—	77,6

Das dreifach gebromte Amylen krystallisirt aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung in weissen Nadeln und hat einen ganz an Kampfer erinnernden Geruch und Geschmack. In Aether löst es sich sehr leicht, in Alkohol schwerer, in Wasser ist es unlöslich und wird durch dasselbe aus der alkoholischen Lösung in krystallinischem Zustande gefällt. Die Krystalle sind elastisch, bei einem Versuche sie zu zerreiben bieten sie dieselben Schwierigkeiten dar, wie der Kampfer. Es sublimirt beim Erhitzen in einer Röhre unter theilweiser Zersetzung und ohne vorher zu schmelzen, wie diess beim Kampfer der Fall ist.

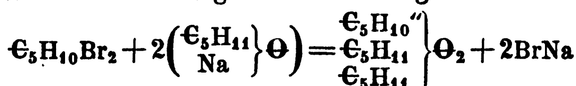
Mit alkoholischer Kalilösung erwärmt, wird die alkoholische Lösung des gebromten Bromamylens langsam unter Bildung von Bromkalium zerlegt.

Gegen *Chlor* zeigt das gebromte Amylen ein ähnliches Verhalten wie gegen Brom. Es verbindet sich mit demselben unter Temperaturerhöhung zu einer weissen krystallisirten Verbindung von der Zusammensetzung $\text{€}_5H_9{}^{Br}_{Cl_2}$.

Es war mir jedoch bisher nicht möglich, diesen Körper in reinem Zustande darzustellen. Erstens, da bei der Einwirkung von Chlorgas auf gebromtes Amylen noch andere Processe vor sich gehen, und zweitens, weil die hierbei entstandenen Producte sich bei der Destillation theilweise unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure zerlegen.

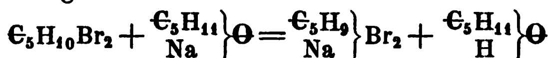
Einwirkung des Natriumamylalkoholates auf Bromamylen.

Ich habe gleich Eingangs auf die zweierlei Processe aufmerksam gemacht, denen das Bromamylen folgen kann. Es schien mir in dieser Beziehung von einigem Interesse zu sein, die Einwirkung des Bromamylens auf Natrium-Amylalkoholat kennen zu lernen. Es war zu erwarten, dass entweder nach folgender Gleichung



$$C_5H_{10}Br_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\Na\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_5H_{10}''\\C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O_2 + 2BrNa$$

Amylamylenglykol erhalten werde, wobei also das zweibasige Radical Amylen als solches an die Stelle der zwei Aequivalente Natrium treten würde, oder dass nach folgender Gleichung:



$$C_5H_{10}Br_2 + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_5H_9\\Na\end{matrix}\right\}Br_2 + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$$

eine dem gebromten Bromamylen $C_5H_9BrBr_2$ analog zusammengesetzte Verbindung entstehen wird, in der das Natrium an die Stelle eines Aequivalentes Brom oder was dasselbe ist, eines Aequivalentes Wasserstoff im Amylen getreten ist.

Beide Vermuthungen haben sich nicht bestätigt.

10 Grm. Bromamylen wurden mit 10 Grm. von in kleine Stücke zerschnittenem Natriumamylalkoholat in einen Kolben gethan und dieser mit einem Kork geschlossen, in dessen Bohrung eine Glasspirale befestigt war, die mit Wasser umgeben wurde, so dass alle sich entwickelnden Dämpfe nach ihrer Condensation in der Spirale wieder in den Ballon zurückfliessen mussten. Der Kolben wurde hierauf schwach erwärmt, wobei eine heftige Reaction eintrat.

Nach Beendigung dieser Reaction wurde die erhaltene Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Bromnatrium getrennt und der fractionirten Destillation unterworfen. Sie fing bei 75° C. zu kochen an, das Thermometer stieg dann bis gegen 120° C. und hielt sich einige Zeit bei dieser Temperatur, stieg dann auf 130°, blieb zwischen 130° und 135° C. und erreichte unter Destillation eines angenehm riechenden Productes die Temperatur von 170—190° C. Der Rückstand reagirte sehr stark alkalisch.

Der zuerst übergegangene Theil wurde der Analyse unterworfen, welche, wie schon aus seinen übrigen Eigenschaften geschlossen werden konnte, bestätigte, dass er gebromtes Amylen $Є_5H_9Br$ war.

Der bei 130—135° übergegangene Theil wurde nochmals fractionirt, um ihn reiner darzustellen, und dann ebenfalls analysirt. Dieser Körper erwies sich, wie zu erwarten war, als *Amylalkohol.*

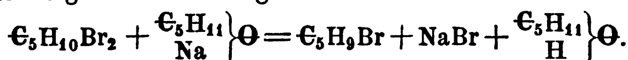
Der grösste Theil war bei 112—125° übergegangen, er wurde zwei Mal fractionirt und dadurch ein bei 120—124° siedendes Product erhalten.

Aus der Analyse desselben wurde geschlossen, dass es ein Gemenge von gebromtem Amylen und Amylalkohol sei, und zieht man die vorhandene Menge Brom in Betracht, so ergiebt sich, dass die vorliegende Flüssigkeit ein Gemenge aus nahezu einem Aequivalent gebromten Amylen und zwei Aequivalenten Amylalkohol ist. Es ist diese Thatsache eine neue Stütze für den Satz, dass gewisse Körper, ohne sich zu verbinden, dennoch in bestimmten Verhältnissen bei einer bestimmten Temperatur mit einander destilliren können. Ein Umstand, auf den ich erst kürzlich aufmerksam gemacht habe*), indem ich nachwies, dass ein Gemenge von einem Aequivalent Bromäthylen und einem Aequivalent Brompropylen bei der constanten Temperatur von 134° C. siedet, welche Temperatur der Siedetemperatur der beiden Gemengtheile intermediär ist.

Der Process also, welcher bei der Einwirkung von

*) *Bull. de la soc. chim. de Paris. Oct. 1860*; d. J. LXXX, 360.

Natriumamylalkoholat auf Bromamylen vor sich geht, wird durch folgende Gleichung versinnlicht:



$$C_5H_{10}Br_2 + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\ Na\end{matrix}\right\}O = C_5H_9Br + NaBr + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\ H\end{matrix}\right\}O.$$

Die Verbindung $C_5H_9NaBr_2$ existirt entweder gar nicht oder zerlegt sich unter den bei diesem Processe obwaltenden Umständen in gebromtes Amylen und Bromnatrium.

Aehnlich dieser Reaction ist die Einwirkung des Natriums oder Kaliums auf Bromamylen.

Reaction des Natriums und Kaliums auf Bromamylen.

Es schien mir von besonderer Wichtigkeit, diese Reaction zu studiren, da es wahrscheinlich war, dass hierbei keine glatte Ausscheidung des Amylens erfolgen werde. Es scheint mir beim Amylen die Tendenz zur Bildung des gebromten Amylens, mithin zur Ausscheidung eines Aequivalentes von Wasserstoff in erhöhterem Maasse vorhanden zu sein als bei den homologen Kohlenwasserstoffen anderer Ordnung, wie beim Aethylen C_2H_4.

Thann und Wanklyn*) haben die Einwirkung des Natriums auf Jodäthylen studirt und gezeigt, dass hierbei nach der Gleichung $C_2'' H_4J_2 + Na_2 = JNa + C_2'' H_4$ das Aethylen ausgeschieden und Jodnatrium gebildet wird, woraus sie den Schluss ziehen, dass das Aethylen mit demselben Rechte als das Radical des Glykols zu betrachten sei, wie sie man das Aethyl als das Radical des Weinalkohols betrachtet.

Da es durch die Untersuchung von Würtz**) bereits unzweifelhaft festgestellt wurde, dass das Amylen so wie das Aethylen als die Radicale der entsprechenden Glykole betrachtet werden müssen, so schien es von höchster Wichtigkeit, durch Wiederholung des oben für Bromäthylen angegebenen Versuches, für die entsprechende Amylenverbindung zu entscheiden, ob auch hier die Reaction auf dieselbe Weise vor sich gehe.

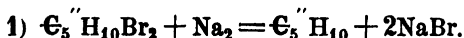
---

*) Ann. d. Chem. u. Phys. XXXVI, 201.

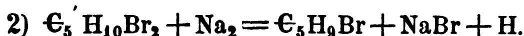
**) *Ann. de Chim. et de Phys. 3. S. T. LV* u. d. J. LXXX, 153—160.

Wenn, wie ich vermuthete, diess nicht der Fall ist, sondern nur eine theilweise Ausscheidung des Amylens erfolgt, während andererseits eine Ausscheidung eines Aequivalentes Wasserstoff und eine Bildung des gebromten Amylens eintreten würde, so konnte angenommen werden, dass das Amylen, wenn auch in den meisten Fällen als zweiatomiges Radical, zwei Atome Wasserstoff vertretend Reactionen eingeht, so doch in manchen Fällen in einer anderen Weise auftritt und Reactionen folgt, deren Charakter durch die Formel $\left.\begin{matrix} C_{10}H_9 \\ H \end{matrix}\right\}$ nach $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$ ausgedrückt wird.

Meine Vermuthung hat sich in der That bestätigt, ich überzeugte mich, dass bei der Einwirkung von Kalium sowohl wie bei der Einwirkung des Zinks auf Bromamylen zwei Processe vor sich gehen, die durch folgende Gleichungen versinnlicht werden:



$$1)\ C_5''H_{10}Br_2 + Na_2 = C_5''H_{10} + 2NaBr.$$



$$2)\ C_5'H_{10}Br_2 + Na_2 = C_5H_9Br + NaBr + H.$$

Ob durch eine weitere Einwirkung von Na oder Zn auf C_5H_9Br der Kohlenwasserstoff C_5H_9 in Freiheit gesetzt wird, darüber kann ich bis jetzt noch keinen Aufschluss geben. Versuche, die ich bisher in dieser Richtung angestellt, haben mich zu keinem bestimmten Resultate geführt.

Es gelang mir bisher auch nicht, in dem gebromten Amylen das Brom durch Anwendung von essigsaurem Silberoxyd, durch Sauerstoff zu ersetzen, obwohl ich in meiner Abhandlung über das Amylenoxyd die Existenz einer Verbindung von der Formel $\left.\begin{matrix} C_5H_9 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}\right\}O$ wahrscheinlich gemacht habe.

Es erübrigt nur noch mitzutheilen, auf welche Weise der Versuch angestellt wurde, um die Gegenwart des Wasserstoffs unter den bei der Einwirkung des Kaliums auf Bromamylen entstehenden Producten nachzuweisen.

Das Bromamylen wurde hierzu in ein Kölbchen gebracht, welches mit einem zweifach durchbohrten Kork

verschlossen war, in die eine Bohrung ragte eine Glasröhre, welche dicht über der im Kölbchen enthaltenen Flüssigkeit endete und mit einem reines Kohlensäuregas liefernden Apparat verbunden war. Die zweite Bohrung führte eine Glasröhre, welche zweischenklig war und mit dem längeren Schenkel in ein langes mit einer Frostmischung aus Eis und Kochsalz umgebenes Glasrohr tauchte, in welchem eine dem angewendeten Bromamylen entsprechende Menge von Brom enthalten war

Ein doppelt durchlöcherter Kork verschloss auch dieses Rohr und enthielt in einer Oeffnung die vom Kölbchen hergeleitete Röhre, während in der anderen Oeffnung eine in eine pneumatische Wasserwanne laufende Gasentbindungsröhre enthalten war.

Man gab das zur Zerlegung erforderliche Kalium zum Bromamylen (bei gewöhnlicher Temperatur wirken beide Körper nur schwach auf einander ein) und füllte den ganzen Apparat mit Kohlensäure. Als diess geschehen war, wurde der Kohlensäurestrom unterbrochen und das Kölbchen schwach erwärmt. Alsbald trat eine Reaction ein, und nach einigen Secunden, nachdem einige Gasblasen entwickelt waren, wurde ein mit Wasser gefüllter Cylinder über die Mündung des Gasentbindungsrohres gebracht. Die Reaction wurde unter steter Gasentwickelung sehr heftig und es musste das das Bromamylen enthaltende Kölbchen öfters abgekühlt werden. Thut man diess nicht, so tritt eine so heftige Einwirkung ein, dass Explosionen erfolgen und eine gänzliche Zerlegung der Amylenverbindungen unter Abscheidung von Kohle und Bromwasserstoff erfolgt.

Die sich entwickelnden Gase streichen auf das Brom, wo das Amylen als Bromamylen zurückblieb, im Glascylinder sammelte sich eine gewisse Menge Gas, welches einige Zeit über Brom stehen gelassen und dann mit Kalilauge gewaschen wurde. Es wurde dann in einen mit Quecksilber gefüllten Recipienten gebracht und erwies sich beim Verbrennen mit Sauerstoff als Wasserstoffgas.

Die Entwickelung von Wasserstoffgas ist auch der Grund, warum die Röhren immer explodiren, wenn man

versucht, dieses Experiment in einer zugeschmolzenen Glasröhre auszuführen.

Ohne aus den hier angeführten Versuchen mit Sicherheit schliessen zu können, dass man dem Amylen die Formel $\left.\begin{matrix}C_5H_9\\H\end{matrix}\right\}$ *) neben der Formel C_5H_{10} geben könne, so muss man doch, gezwungen durch die Reactionen, die das Bromamylen einzugehen im Stande ist, demselben neben seiner bisherigen Formel $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_5}H_{10}\\Br\end{matrix}\right\}$ noch eine andere geben, und zwar entspricht die folgende den angeführten Thatsachen: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_5}H_9Br\\H\\Br\end{matrix}\right\}$ nach Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$.

Das gebromte Amylen C_5H_9Br figurirt hier als zweiatomiges Radical neben zwei Atomen Wasserstoff, wovon einer durch Brom ersetzt ist.

Sind beide Atome Wasserstoff des Typus durch Brom ersetzt, so entsteht das oben erwähnte gebromte Bromamylen $\left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\Br_2\end{matrix}\right\}$.

Das Amylbromür oder ein damit isomerer Körper entspricht dieser Formel, wenn beide Wasserstoffäquivalente unvertreten sind $\left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\H_2\end{matrix}\right\}$.

Das Amylhydrür, dessen Bildung neben dem Amylen ich kürzlich nachgewiesen habe, kann auch als eine dem Bromamylen entsprechend zusammengesetzte Verbindung angesehen werden.

Die zwei Aequivalente Brom des Bromamylens sind in derselben durch Wasserstoff vertreten und es entspricht der Formel $\left.\begin{matrix}C_5H_9H\\H_2\end{matrix}\right\}$.

---

*) Weltzien (Syst. Zusammenstellung der organischen Verbindungen, Vieweg, 1860, p. 219), Knop (Handbuch der chem. Meth., Leipzig, C. Voss, 1855, p. 172) u. A. haben sich schon vermuthungsweise für diese Formel ausgesprochen.

Die Entstehung des dreifach gechlorten Amylens $Є_5H_7Cl_3$ aus dem dreifach gechlorten Chloramyl $C_5H_8Cl_4$ durch Einwirkung einer weingeistigen Kalilösung auf letzteres scheint mir für diese Annahme zu sprechen.

Alle hier mitgetheilten Versuche wurden im Laboratorium des Herrn Professor Schrötter ausgeführt.

XXXIV.
Vorläufige Mittheilung über das Amylglycerin.

Von

A. Bauer.

(Aus dem 44. Bande d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Vom Verf. mitgetheilt.)

In der vorhergehenden Abhandlung habe ich die Eigenschaften des durch Einwirkung von Brom auf gebromtes Amylen entstehenden festen *dreifach gebromten Amylens* angegeben und demselben, seinen Reactionen entsprechend die Formel $\left.\begin{matrix}Є_5H_9Br\\Br\end{matrix}\right\}$ nach Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$ gegeben.

In der der Amylenreihe homologen Propylenreihe giebt es zwei, ja vielleicht drei verschiedene dem oben angegebenen Bromür homologe Verbindungen, deren Verschiedenheit nach Würtz dadurch erklärt wird, dass die eine als $\left.\begin{matrix}Є_3H_5\\Br_3\end{matrix}\right\}$ auf den Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$, die andere oder die anderen zwei (wenn sie nicht identisch sind) als $\left.\begin{matrix}Є_3H_5Br\\Br_2\end{matrix}\right\}$ auf den Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$ zu beziehen seien.

Aus einer dieser Verbindungen hat Würtz*) durch die Einwirkung von essigsaurem Silberoxyd und nach-

*) *Compt. rend. XLVI, 780* u. d. Journ. LXXI, 110 u. LXXII, 325.

heriges Verseifen des gebildeten Triacetins das Glycerin künstlich dargestellt.

Es ist übrigens zu bemerken, dass das zu dieser Operation verwendete dreifache Brompropylen durch Einwirkung von Brom auf Jodallyl bereitet wurde, welch letzteres selbst wieder aus Glycerin dargestellt wird, dessen nahe Beziehungen zum Propylen schon von Redtenbacher*) nachgewiesen wurden.

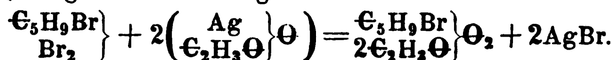
Es schien nun von grossem Interesse die Einwirkung des Eingangs erwähnten Tribromürs auf essigsaures Silberoxyd kennen zu lernen, da es nicht unmöglich schien, auf diese Weise ein dem Glycerin der Fette homologes der Amylreihe angehörendes Glycerin, das Amylglycerin, darzustellen.

Schon Würtz hat diesen Körper aus dem durch die Einwirkung von Brom auf Bromamylen entstehenden Tribromür darzustellen versucht, ohne jedoch ein günstiges Resultat zu erhalten.

Ich habe nun die Einwirkung des essigsauren Silberoxydes auf eine alkoholische Lösung des festen dreifach gebromten Amylens $C_5H_9Br_3$ untersucht.

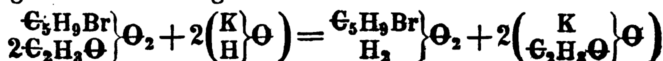
Das Gemenge beider Körper wurde in einen Ballon gefüllt, der so mit einer Kühlröhre verbunden war, dass alle sich entwickelnden Dämpfe, nach deren Condensation, wieder in denselben zurückfliessen mussten und hierauf durch mehrere Tage der Hitze des Wasserbades ausgesetzt.

Die bei dieser Operation stattfindende Reaction wird durch folgende Gleichung versinnlicht:



$$\left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\Br_2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\2C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_2 + 2AgBr.$$

Das entstandene Acetat liefert dann beim Verseifen mit geschmolzenem und fein gepulvertem Kalihydrat nach folgender Gleichung:



$$\left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\2C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\right)$$

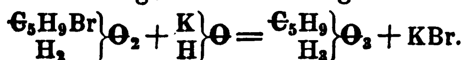
den Bromamylglykol.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVII—LVII.

Dieser Körper in ätherischer Lösung mit Kalihydrat in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade erhitzt, wird sehr langsam in das Amylglycerin $C_5H_{12}O_3$ umgewandelt.

Entsprechend folgender Gleichung:



$$\left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\H_2\end{matrix}\right\}O_2+\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}C_5H_9\\H_3\end{matrix}\right\}O_3+KBr.$$

Das auf diese Weise entstandene Glycerin ist eine dicke farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeit, die einen süssen und gleichzeitig entschieden aromatischen Geschmack besitzt.

Gleichzeitig mit diesem Körper entsteht aber beim Erhitzen mit Kalihydrat noch eine andere flüchtige Substanz, deren Zusammensetzung noch nicht genau festgestellt werden konnte.

Die Eingangs dieser Mittheilung erwähnte Formel für das Tribromür des Amylens entspricht also vollkommen den so eben mitgetheilten Reactionen.

Ich habe bisher nur mit ganz kleinen Mengen der soeben erwähnten Substanzen arbeiten können, es war mir daher auch nicht möglich, dieselben in so reinem Zustande darzustellen, dass ich deren Analysen jetzt schon mittheilen könnte.

Ich behalte mir vor, dieselben so wie weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand in einer später zu liefernden Abhandlung zu geben.

Es steht zu erwarten, dass durch Erhitzen des Tribromürs mit essigsaurem Silberoxyd im Oelbade auf eine höhere Temperatur die Bildung des Triacetins vom Amylglycerin direct vor sich geht, und dass es mir so gelingen wird, eine grössere Partie des Amylglycerins darzustellen, als die war, worüber ich bis jetzt zu verfügen habe, und die ich nicht einmal im Stande war durch Erhitzen mit Kali völlig frei von Bromür darzustellen.

Es scheint mir, dass sich bei der Bereitung des Amylglykols ebenfalls ein dem oben angegebenen Bromamylenglykol ähnlicher Körper bildet und hieraus die grossen Schwierigkeiten entspringen, welche mit der Reinigung des Amylenglykols und des Amylenoxydes verbunden sind.

Ich bin mit der Ausführung der auf diesen Gegenstand bezüglichen Untersuchungen im Laboratorium des Herrn Prof. Schrötter beschäftigt.

XXXV.
Kleine chemische Mittheilungen.

Von

A. Bauer.

(Aus dem 43. Bande d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Vom Verf. mitgetheilt.)

1) Reaction des Amylenoxydes auf Wasser und auf Amylglykol.

Würtz*) hat gezeigt, dass das Aethylenoxyd mit Wasser erhitzt in mehreren Verhältnissen mit demselben sich zu verbinden im Stande ist und bei dieser Gelegenheit die polyäthylenigen Glykole, deren erster von Lourenço**) entdeckt wurde, entstehen.

Mit dem näheren Studium des Amylenoxydes, dessen Existenz ich kürzlich nachgewiesen***) hatte, beschäftigt, unternahm ich es auch, die Einwirkung desselben auf Wasser zu studiren, um dadurch die den polyäthylenigen homologen polyamylenigen Glykole darzustellen.

Ich habe zu dem Ende Amylenoxyd mit Wasser in eine Röhre eingeschmolzen und diese dann durch mehrere Tage in einem Wasserbade der Temperatur von 100° C. ausgesetzt, die beiden Substanzen reagirten jedoch in keiner Weise auf einander. Ich setzte hierauf das Gemenge von Amylenoxyd und Wasser einer Temperatur von

---

*) *Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. LV* u. d. J. LXXX, 157.
**) *Compt. rend. 1859. XLIX, 619* u. dies. Journ. LXXIX, 212.
***) *Compt. rend. 1860. L, 500* u. dies. Journ. LXXX, 159 u. 360.

160—170° C. im Oelbade aus, ohne jedoch ein günstigeres Resultat zu erlangen.

Da aber das Amylenoxyd mit Wasser nicht mischbar ist, während das Aethylenoxyd sich in allen Verhältnissen im Wasser auflöst, so ist es erklärlich, dass die Vereinigung dieser Substanzen schwerer erfolgen kann als die Vereinigung des Aethylenoxydes mit Wasser. Ich versuchte daher einen anderen Weg, um zu dem gewünschten Ziele zu gelangen.

Würtz*) hatte nachgewiesen, dass die Bildung von polyäthylenigen Glykolen auch dann erfolgt, wenn man ein Gemenge von Glykol und Aethylenoxyd durch längere Zeit der Temperatur von 100° C. im Wasserbade aussetzt. Es war demnach höchst wahrscheinlich, dass es auf diese Weise gelingen werde, die polyamylenigen Glykole darzustellen, und zwar um so mehr, als das Amylenoxyd in allen Verhältnissen mit Amylglykol mischbar ist.

Der Versuch wurde auf folgende Art ausgeführt. Ein Gemenge von mehreren Grammen Amylenoxyd und einer entsprechenden Menge reinem zwei Mal rectificirten Amylglykol wurde in zwei Röhren vertheilt und diese dann zugeschmolzen.

Die eine dieser Röhren wurde durch sechs Wochen im Oelbade auf eine Temperatur von 150° C. erwärmt, die andere hingegen durch zwei Monate der Hitze eines Wasserbades ausgesetzt.

Nach Ablauf der angegebenen Zeit zeigten beide Röhren dasselbe Ansehen. In beiden hatten sich die Flüssigkeiten in zwei Schichten getrennt, die obere war dickflüssig und etwas gebräunt, die untere hingegen war wasserhell. An den Wandungen der Röhren waren kleine Mengen eines festen gelatinösen Körpers abgeschieden, und zwar war von demselben in der im Oelbade erhitzten Röhre mehr vorhanden als in jener Röhre, die einer Temperatur von 100° C. im Wasserbade ausgesetzt war. Die Flüssigkeiten wurden nach dem Aufbrechen der Röhren herausgenommen und die beiden Schichten mittelst eines

*) *Répertoire de Chimie pure. Juin 1861.*

Trichters von einander getrennt. Die untere Schicht war nichts anderes als Wasser, welches in der im Oelbade erhitzten Röhre eine Spur, in der im Wasserbade erhitzten aber etwas mehr von Amylglyhol aufgelöst enthielt.

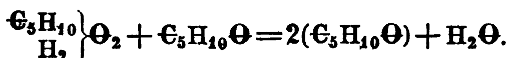
Die obere Schicht wurde der fractionirten Destillation unterworfen.

Die grösste Menge desselben ging bei 95° C. über und erwies sich als reines Amylenoxyd.

Nachdem dieser Körper abdestillirt war, stieg das Thermometer sehr rasch bis über 200° C. und unter Schwärzung des Rückstandes gingen einige Tropfen einer sehr dicken Flüssigkeit über, die geruchlos war und sich mit Wasser nicht mischen liess. Die Analyse ergab Resultate, welche nahezu mit der für die Formel des Diamylenglykols $\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_5H_{10} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ berechneten Zusammensetzung übereinstimmen.

Die Menge des erhaltenen Körpers war zu gering, um die Existenz dieser Verbindung mit einiger Sicherheit aussprechen zu können. Noch weniger ist es möglich, über die Zusammensetzung des oben erwähnten festen Körpers, der sich an den Wandungen des Glasrohres abgesetzt hatte, sich zu äussern. Ich überzeugte mich nur, dass er eine sehr kohlenstoffreiche Verbindung ist, und halte es für sehr wahrscheinlich, dass er dem Würtz'schen Dreifach-Aethylenglykol homolog, also dass er Dreifach-Amylenglykol $\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_5H_{10} \\ C_5H_{10} \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ ist.

Die Hauptreaction jedoch, welche bei der Einwirkung von Amylenoxyd auf Amylglykol vor sich geht, ist jedenfalls die, dass der Amylglykol zerlegt und mithin Wasser ausgeschieden wird, wie aus folgender Gleichung ersehen werden kann:



$$\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + C_5H_{10}O = 2(C_5H_{10}O) + H_2O.$$

Um zu entscheiden, ob der Amylglykol für sich erhitzt nicht schon jene Zerlegung zu erleiden fähig ist,

wurde reiner Amylglykol in einer Röhre eingeschmolzen, während zweier Monate im Oelbade einer Temperatur von nahezu 200° C. ausgesetzt, ohne dass nach dem Verlaufe dieser Zeit mit Ausnahme einer schwachen Bräunung irgend eine Zersetzung an demselben hätte wahrgenommen werden können.

2) Ueber die Einwirkung von Chlorzink auf wasserfreie Essigsäure.

Ich hatte zufällig Gelegenheit zu beobachten, dass wasserfreies geschmolzenes Chlorzink mit Essigsäureanhydrid zusammengebracht auf letzteres ziemlich heftig einwirkt.

Es schien mir von einigem Interesse zu sein, diese Reaction näher zu studiren, da es einerseits nicht unmöglich war, dass hierbei ein Chlorsubstitutionsproduct der Essigsäure gebildet werde, und andererseits schien es sehr wahrscheinlich zu sein, dass die Essigsäure wenigstens theilweise in eine isomere Modification umgewandelt werde.

Um über diesen Gegenstand ins Klare zu kommen, wurde die wasserfreie Essigsäure, welche durch Einwirkung von Chloracetyl auf essigsaures Natron erhalten war, mit etwas gepulvertem festen Chlorzink in eine Glasröhre eingeschmolzen und der Temperatrr von 100° C. in einem Wasserbade ausgesetzt.

Es trat sehr bald eine dunkle Färbung der Essigsäure ein, welche sich immer mehr und mehr steigerte, und im Verlaufe von einigen Stunden sah man deutlich, dass sich ein schwarzbraun gefärbter Körper abgesetzt hatte.

Die Röhre wurde nun aus dem Wasserbade herausgenommen, aufgebrochen und der Inhalt der fractionirten Destillation unterworfen.

Das Thermometer erhob sich rasch auf 100° und stieg, nachdem es unter Destillation von Wasser einige Zeit bei dieser Temperatur stationär geblieben war, auf 115° C., bei welcher Temperatur die Hauptmasse der Flüssigkeit abdestillirte, das Thermometer stieg nun wieder auf 137°

und es ging der Rest der Flüssigkeit, unverändertes Essigsäureanhydrid, bei dieser Temperatur über.

Die Flüssigkeit, welche bei 115° übergegangen war, ist nichts anderes als Essigsäurehydrat, wie die folgenden Analysen darthun, deren Resultate durch den Siedepunkt der Flüssigkeit bestätigt und durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt wurden.

I. 0,624 Grm. Substanz gaben 0,384 Grm. Wasser und 0,9 Grm. Kohlensäure.

II. 0,785 Grm. Substanz gaben 1,134 Grm. Kohlensäure und 0,492 Grm. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_2	40,0	39,39	39,33
H_4	6,6	6,96	6,83
O_2	53,4	—	—
	100,0		

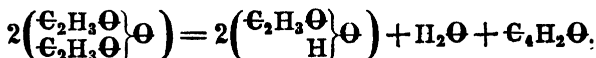
Der bei der oben beschriebenen Destillation in dem Destillationsgefäss gebliebene Rückstand wurde auf ein Filter geworfen und durch Waschen mit Wasser von dem anhaftenden Chlorzink getrennt. Nach dem Trocknen erschien der am Filter gebliebene Körper als eine schwarzbraune leichte pulverförmige Masse, welche bei 100° C. getrocknet und der Analyse unterworfen, folgende Resultate ergab:

0,29 Grm. Substanz gaben 0,7355 Grm. Kohlensäure und 0,12 Grm. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C_4	82,72	72,2
H_2	3,03	3,5
O	24,24	—
	100	

Dieser Körper gehört somit in die Reihe der von Mulder näher studirten Humuskörper und mag mit Rücksicht auf seinen Aggregationszustand wohl der Formel $C_{20}H_{10}O_5$ entsprechen.

Die Reaction des Chlorzinks auf wasserfreie Essigsäure lässt sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$2\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\}O\right) = 2\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + H_2O + C_4H_2O.$$

Es muss schliesslich noch erwähnt werden, dass Essigsäurehydrat mit wasserfreiem Chlorzink in eine Röhre eingeschmolzen und durch mehrere Stunden im Wasserbade oder auch im Oelbade auf eine Temperatur von 150—160° C. erhitzt, gar nicht verändert wird.

Die hier beschriebenen Versuche wurden im Laboratorium des Herrn Prof. Schrötter ausgeführt.

XXXVI.

Ueber die Natur des Leuchtens der Flamme.

Von

Dr. O. Kersten.

Die ersten und wichtigsten Aufklärungen über das Leuchten der Flamme verdanken wir H. Davy. In neuerer Zeit haben wieder mehrere Chemiker ihre Aufmerksamkeit diesem Gegenstande zugewendet, und die Arbeiten von Hilgard, Landolt und Lunge haben unsere darauf bezüglichen Kenntnisse nicht unbeträchtlich erweitert. Die gewöhnliche Annahme geht dahin, dass aus den Kohlenwasserstoffen, welche die Flamme bilden, durch die Hitze und durch den von aussen eindringenden Sauerstoff der Luft, der sich vorzugsweise mit dem Wasserstoff verbinde, der Kohlenstoff abgeschieden werde und durch sein Erglühen in der Wasserstoffflamme dieselbe leuchtend mache; in gleicher Weise wie eine nicht leuchtende Flamme auch durch andere feste in derselben zum Glühen gebrachte Körper, z. B. durch dünnen Platindraht, leuchtend gemacht werden kann. Durch die oben erwähnten neueren Arbeiten erfahren wir, in welcher Weise und wie schnell die atmosphärische Luft mit den Verbrennungsproducten in die Flamme eindringt und wie im Innern derselben die verschiedenen brennbaren Gase abnehmen, die Verbrennungsproducte aber zunehmen. Alles diess

reicht jedoch noch nicht zur Erklärung vieler der gewöhnlichsten Erscheinungen bei leuchtenden Flammen hin. Wir kennen z. B. nicht genau den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung eines Brennmaterials und seinem Leuchtwerthe, so dass die genauen Gasanalysen welche zum Zwecke der Prüfung des Werthes von Leuchtgas jetzt oft unternommen werden, immer noch wenig Nutzen und Aufklärung in dieser Hinsicht gewähren. Ferner stimmt die Thatsache, dass die Beimengung von schon wenig Luft die Leuchtkraft eines Gases zerstört, auf welche Thatsache Erdmann's Gasprüfer (dies. Journ. LXXX, 241) gegründet ist, nicht wohl mit der bisherigen Lehre; auch wissen wir über die chemischen Vorgänge im wirklich leuchtenden Theile der Flammen (und diess hängt genau mit dem Vorigen zusammen), eigentlich Nichts, da die einigermaassen dahin zielenden Arbeiten von Hilgard und Landoldt gerade bei diesem Theile, vermöge der Eigenthümlichkeit ihrer Uetersuchungsmethode, aufhören mussten. Kurz es ist noch sehr viel in diesem Felde zu thun übrig, und es wird noch viel Zeit vergehen, bis diese Vorgänge, die sich alltäglich vor unseren Augen vollziehen, in allseitig befriedigender und dem Interesse, das sie eben desshalb erwecken müssen, gemässer Weise erklärt sind.

Einige der oben erwähnten noch nicht ganz klaren Verhältnisse und Erscheinungen beschäftigten mich schon seit längerer Zeit, und ich ergriff daher mit Freuden eine Gelegenheit, die sich mir zur Ausführung einiger dahin bezüglichen Arbeitsideen bot. Herr Commissionsrath Blochmann in Dresden beabsichtigte nämlich vor zwei Jahren, sich ein Laboratorium zur Untersuchung einiger für das Beleuchtungswesen wichtiger Fragen einzurichten, und engagirte mich zur Ausführung der dazu nöthigen Arbeiten. In der letzten Zeit meines Dortseins nun nahm ich die kleine Arbeit vor, über die ich hier berichten will, wobei ich mich verpflichtet fühle, Herrn Blochmann für die zur Verfügung gestellten Mittel und die gebotene Gelegenheit meinen Dank auszusprechen.

Der Hauptzweck der angestellten Versuche war, zu zeigen, dass in der Flamme nicht, wie fast allgemein angenommen wird, der Wasserstoff eher als der ausgeschiedene und leuchtende Kohlenstoff verbrennt, sondern umgekehrt. In dem sehr guten Artikel über Leuchtmaterialien in Graham-Otto's Lehrbuche der organischen Chemie, Abtheilung I, p. 732 heisst es z. B.:

„Wir haben oben gesehen, dass das schwere Kohlenwasserstoffgas, wenn es durch mässig stark glühende Röhren geleitet wird in leichtes Kohlenwasserstoffgas und in Kohle zerfällt; diess beweist, dass das leichte Kohlenwasserstoffgas eine höhere Temperatur ertragen kann, ohne zersetzt zu werden, als das schwere. Bei dem Anzünden und der Verbrennung des schweren Kohlenwasserstoffgases wird nun ebenfalls stets ein mehr oder weniger grosser Antheil desselben in leichtes Kohlenwasserstoffgas und in Kohle zerlegt werden. Diese ausgeschiedene höchst fein zertheilte Kohle (Russ) ist es aber, welche die Flamme leuchtend macht, indem sie sich gleichsam in einer Flamme von leichtem Kohlenwasserstoffgase in glühendem Zustande befindet und erst am äussersten Saume der Flamme verbrennt. Die beiden Bestandtheile des Kohlenwasserstoffgases, der Wasserstoff und der Kohlenstoff, zeigen übrigens nicht in gleichem Grade das Bestreben, sich mit Sauerstoff zu vereinigen, der Wasserstoff ist offenbar der brennbarere der beiden Bestandtheile. Man kann daher glauben, dass bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe der Sauerstoff zuerst vorzugsweise den Wasserstoff verbrennt und hierauf erst an den ausgeschiedenen fein zertheilten Kohlenstoff tritt."

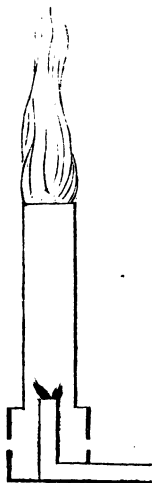
Und ebendas. p. 748:

„Die Helligkeit einer gewöhnlichen Flamme, welche vorzugsweise in der auf einander folgenden Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs begründet ist, wird durch alles erhöht, was die Schnelligkeit und Stärke der Verbrennung befördert, *ohne doch die Reihenfolge der Oxydation zu zerstören.*"

Es ist hier also ein ganz besonderer Nachdruck auf die Reihenfolge der Oxydation gelegt und dieselbe dahin

normirt, dass bei richtigem Luftzutritt *erst* der Wasserstoff und *dann* der Kohlenstoff verbrenne, bei zu reichlichem Luftzutritte aber erst der Kohlenstoff und dann der Wasserstoff, welcher „der offenbar brennbarere“ genannt wird. Indessen ist wohl kein Beispiel bekannt, dass der Wasserstoff eine stärkere Verwandtschaft zum Sauerstoff habe als der Kohlenstoff; es werden vielmehr alle Oxyde, die durch Wasserstoff nicht reducirbar sind, durch Kohlenstoff reducirt, und Kohle verbrennt im Wasserdampf so gut wie in der Luft zu Kohlenoxyd und Kohlensäure, indem es denselben zersetzt, den Sauerstoff sich aneignet und so den Wasserstoff frei macht; auch das Kohlenoxydgas (schon verbrannter Kohlenstoff) verbrennt, mit Wasserstoff gemengt, gleichzeitig mit demselben und nicht erst nach Verbrennung des „brennbareren“ Wasserstoffs. (Wie wir später sehen werden, ist es höchst wahrscheinlich, dass die Verbrennung durch den Sauerstoff der Luft blos in dem nicht mehr leuchtenden Theile, dem Schleier, der Flamme stattfindet, und höchstens noch in dem nächst angrenzenden leuchtenden Mantel; und ferner, dass gar kein schweres und leichtes Kohlenwasserstoffgas mit Sauerstoffgas in Berührung kommt, sondern nur Kohlenstoff und Wasserstoff in freiem Zustande.) — Die erwähnten Annahmen zur Erklärung des Leuchtens der Flamme müssen also schon nach der Analogie verworfen werden. Aber auch auf mannichfaltige andere Weise lässt sich ihre Unrichtigkeit darthun. Wären sie richtig, so müsste ein Leuchtgas durch Beimengung von Luft an Leuchtkraft gewinnen, weil dadurch mehr Wasserstoff weggenommen, und so mehr von dem das Leuchten bedingenden Kohlenstoff frei würde; da aber der Sauerstoff eine stärkere Verwandtschaft zum Kohlenstoff als zum Wasserstoff hat, so muss die Flamme durch diese Beimengung schwächer leuchtend werden, weil dadurch mehr von dem zuerst verbrennenden Kohlenstoff schon im Innern verbrennen kann. Die Abhandlung von Erdmann über den Gasprüfer habe ich erst kennen gelernt als meine Versuche beendigt waren. Erdmann hat bereits das richtige Verhältniss bestimmt ausgesprochen, indem er a. a. O. p. 243 sagt: „*viel-*

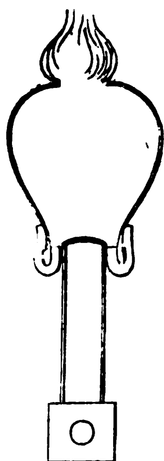
mehr tritt der Sauerstoff zunächst und vorzugsweise an den freien in der Flamme schwebenden und die Leuchtkraft bedingenden Kohlenstoff." Die Richtigkeit dieser Auffassung der Sache ergiebt sich daraus, dass wenn man z. B. zu ganz schlechtem blaubrennenden Leuchtgase ein Gas mengt, das wirklich zum Wasserstoff eine grössere Verwandtschaft hat, als zum Kohlenstoff, nämlich Chlorgas, das sich bekanntlich auch bei Weissglühhitze nicht mit Kohlenstoff verbindet, mit Wasserstoff aber bei gewöhnlicher Temperatur. Zündet man das ganze Gemenge an, so brennt das vorher schlechte Gas mit schön leuchtender fast russender Flamme; nach Wiederentfernung des Chlors durch Kalihydrat brennt es dagegen so blau wie zuvor. Ebenso wird Grubengas durch Beimengung von Chlor stark leuchtend; wenn der Sauerstoff stärkere Neigung hätte sich mit Wasserstoff zu verbinden als mit Kohlenstoff, so müsste er auch hier die Kohlenausscheidung und damit das Licht der Flamme vermehren. Nach der gewöhnlichen Theorie müsste auch ein Gemenge von CO und C_2H_4 eine leuchtende Flamme geben, nach dem Schema $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\4CO\end{matrix}\right\}=\left\{\begin{matrix}4HO.\\6C.\end{matrix}\right.$ Aber CO wird in Wirklichkeit nicht durch H reducirt, und der Versuch zeigt, dass ein Gemenge von 2 Vol. CO (1 Vol. C und 1 Vol. O) mit 1 Vol. C_2H_4 ($\frac{1}{2}$ Vol. C und 2 Vol. H) vollständig blau brennt.



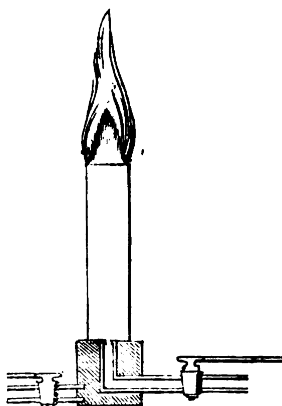
Auch einfache Beobachtungen an der Flamme selbst lassen jene Annahme als ganz unhaltbar erscheinen. Hat man z. B. das aus einem Bunsen'schen Kochbrenner strömende Gemenge von Gas und atmosphärischer Luft angezündet und dreht langsam den Gaszufluss immer mehr ab, so schlägt die Flamme zurück und brennt dann unten in der Messingsröhre fort, über der Ausflussöffnung des Gases einen kleinen leuchtenden Kegel bildend. Der durch die vier Löcher seitwärts einströmende

Sauerstoff der Luft wird von dem kleinen Flämmchen vollständig verzehrt. Dreht man dann den Hahn wieder weiter auf, so zerreisst der Kegel an der Spitze und es strömt unverbranntes Gas hindurch, das man oben wieder entzünden kann. Hält man in die Messingröhre oben ein Phosphorzündhölzchen, so kommt der Phosphor darauf zum Sieden, entzündet sich aber nicht, wohl aber geschieht diess sogleich, wenn das erhitzte Hölzchen aus dem Strome der Verbrennungsproducte heraus in die Luft gebracht wird. Es reicht also das kleine Flämmchen unten vollständig aus, um allen Sauerstoff zu verzehren, letzterer würde dem Gase beigemengt hingereicht haben, um eine halbfusshohe Flamme vollständig ihrer Leuchtkraft zu berauben, d. h. den das Leuchten bewirkenden Kohlenstoff zu verbrennen. Daraus folgt also ebenfalls, dass in der Flamme der Kohlenstoff eher verbrennt, als der Wasserstoff. Zündet man den den zerissenen aber immer noch brennenden Kegel stark durchbrechenden Gasstrom an, so brennt derselbe oberhalb der Mündung mit sehr hoher (nun natürlich leuchtender) Flamme fort. Es ist diess dieselbe russende Flamme, die man hätte, wenn die Luft unten abgesperrt wäre, nur etwas grösser wegen des mit ausströmenden Stickstoffs der eingesaugten Luft. Hält man dann die Luftlöcher an der Röhre zu, so hat man wieder die normale Gasflamme, weil das zweite Flämmchen unten sofort auslöscht, und öffnet man dann die Löcher wieder, so brennt die Flamme blau wie gewöhnlich. Anstatt durch Abdrehen des Gases bis das Gemenge explosiv wird, kann man auch durch starkes Einblasen von Luft in eines der Luftlöcher die Flamme zum Zurückschlagen bringen; man hat dann, sobald man mit Blasen aufhört, die bei demselben Luftzutritte leuchtende Doppelflamme, und nach durch momentanes Schliessen der Luftlöcher bewirktem Verlöschen der unteren Flamme wiederum die blaue Flamme, ein Spiel, das man mehrmals in 1 Minute wiederholen kann. Dass das normal aus dem Bunsen'schen Brenner strömende blau brennende Gasgemisch, in welchem aller Kohlenstoff verbrennt, sehr wenig Sauerstoff enthält und ohne weiteren Luftzutritt nicht fort brennt,

sieht man auch leicht, wenn man über den Brenner mittelst eines durchbohrten Korkes oder einer umgestülpten Gummiröhre eine Kochflasche ohne Boden schiebt; sofort erlischt die Flamme, und erst oberhalb des Loches wieder angezündet brennt sie da fort (wie in nebenstehender Figur), und versucht man durch allmähliches Kleindrehen der Flamme es zu ermöglichen, dass dieselbe in der Kochflasche über der Messingröhre brennt, so verändert sich Nichts, bis man die Flamme ganz klein gemacht hat, worauf sie dann plötzlich mit Knall bis unten an die Einflussröhre des Gases zurückschlägt, und da als ganz kleiner leuchtender Kegel fortbrennt. Das Gemenge von Gas und Luft braucht also noch sehr viel Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung, ja schon um explosiv zu werden. Diess wies auch Lunge nach, indem er das aus dem Bunsen'schen Brenner strömende blau brennende Gasgemisch der Analyse unterwarf und dessen Zusammensetzung mit der des angewandten unvermischten Gases verglich; es zeigte sich, dass zur Zerstörung der Leuchtkraft fast genau ein Drittel der Sauerstoffmenge gereicht hatte, die zur vollständigen Verbrennung des Gases nöthig gewesen wäre. Dasselbe lässt sich viel einfacher und schneller auf synthetischem Wege zeigen, wenn man zwei geaichte kleine Gasometer wie sie von Blochmann zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Leuchtgases empfohlen und bei ihm ausgeführt werden, benutzt, den einen kleineren zu Gas und den anderen grösseren zu Luft. Setzt man beide Gasometer mit einem dem Bunsen'schen Brenner und dem Erdmann'schen Gasprüfer ähnlichen Apparate in Verbindung, und regulirt den Luftzufluss an einem Hahne mit langem Hebelarme so, dass die Flamme gerade blau brennt, so braucht man nur eine kurze Zeit hindurch das Gasconsum zu beobachten, während ein Zweiter sich das Luftconsum merkt,



um die Menge des zur Zerstörung des Leuchtstoffes nöthigen Sauerstoffs zu haben, und nach Vergleichung mit der bekannten Zusammensetzung des Gases durch einfache Rechnung das Verhältniss zwischen der gebrauchten und der zur vollständigen Verbrennung nöthigen Sauerstoffmenge. Mit nebenstehendem Apparate, zu dem man sich übrigens leicht einen Bunsen'schen Brenner einrichten kann, machte ich einige Versuche, bei denen ich künstliche Gasgemenge anwandte, und die ich künftig näher beschreiben werde; hier will ich nur einige erhaltene Werthe angeben.



Vergleich zwischen der zur vollständigen Entleuchtung eines Gases nöthigen Sauerstoffmenge mit der zur vollständigen Verbrennung des Gesammtgases und des darin enthaltenen Kohlenstoffs nöthigen Menge.

Name des Gases.	Vol. O, die 1 Vol. Gas zur Entleuchtung brauchte.	Vol. O, die 1 Vol. Gas zur vollständ. Verbrennung gebraucht hätte.	Verhältniss v. I. und II.	Es wären nöthig Vol. O für Verbrennung des ausgeschiedenen C zu CO_2.	CO.
C_4H_4	1,4 Vol. O.	3 Vol. O.	Schlug schon zurück ehe es ganz blau brannte.	2	1
2 Vol. H, 1 Vol. C_4H_4	0,52	1,33	1 : 2,56	0,66	0,33 }
ditto.	0,48	1,33	1 : 2,77	0,66	0,33 }
$95H, 5C_4H_4$	0,05	0,625	1 : 12,5	0,10	0,05
$90H, 10C_4H_4$	0,11	0,75	1 : 6,8	0,20	0,10
$80H, 20C_4H_4$	0,33	1,0	1 : 3,0	0,40	0,20
$70H, 30C_4H_4$	0,49	1,25	1 : 2,5	0,60	0,30
$8H, 2C_2H_4, 1C_4H_4$	0,26	1,0	1 : 4,0	0,273	0,136
$8H, 2C_2H_4$	0,065	0,8	1 : 12,3	0,10	0,05
$8H, 2CO, 1C_4H_4$	0,12	0,727	1 : 6,1	0,182	0,091
$8H, 2CO, 2C_4H_4$	0,34	0,917	1 : 2,7	0,33	0,166
C_2H_4	0,30	2	1 : 7,0	0,5	0,25
ditto.	0,31	2	1 : 7,0	0,5	0,25

Die Vergleichung von Columne I. und IV. giebt den Zusammenhang zwischen dem verbrauchten Sauerstoff und dem zur Verbrennung des im C_4H_4 und C_2H_4 enthaltenen Kohlenstoffs nöthigen, wenn der Kohlenstoff zu CO_2 oder CO verbrennt. Man sieht, dass die gefundenen Werthe mitten inne liegen, bald dem einen, bald dem anderen sich nähernd. Zu genauer Vergleichung und Untersuchung dieser Verhältnisse müssen die specifischen Gewichte der Gemenge mit in Rechnung gezogen werden, da ein leichteres Gas, in die Luft ausströmend, sich offenbar mehr mit derselben mengt, als ein schwereres, folglich weniger Sauerstoff zugemengt zu erhalten braucht, als ein schweres. Beim Grubengas habe ich die allerdings etwas willkührliche Annahme gemacht, dass nur die Hälfte seines Kohlenstoffgehaltes zum Leuchten dient; es geschah diess, weil es so sehr schwach leuchtet im Verhältniss zu C_4H_4 und dessen Kohlenstoffgehalt, und dann stimmen auch die wenigen mit C_2H_4 gemachten Versuche gut. Zu bemerken ist, dass die Annäherung des Gefundenen an den für den Fall des Verbrennens des C zu CO berechneten Werth bei Gemengen mit viel H grösser ist; bei mehr vorherrschendem C_4H_4 (z. B. 30 p.C.) wird mehr Sauerstoff gebraucht, und diess erklärt sich auch leicht. Man sieht also, dass das Princip, worauf der Erdmann'sche Gasprüfer beruht (dass der freie Kohlenstoff der Flamme eher verbrennt, als der Wasserstoff), vollkommen richtig und in allen Fällen praktisch anwendbar ist, sobald das gebrauchte Gasvolum und das Luftvolum gemessen wird. Misst man hingegen blos die Grösse der Leuchtgasflamme, so findet man keine völlige Uebereinstimmung, weil, je specifisch schwerer und je kohlenstoffreicher ein Gas ist, man desto weniger Gas braucht, um eine Flamme von bestimmter Höhe zu erhalten. Je kohlenstoffreicher nämlich ein Gas ist, desto mehr Sauerstoff braucht es, um verbrannt zu werden, und einen desto grösseren Weg muss die angezündete Gassäule zurücklegen, oder eine desto grössere Höhe wird die Flamme erlangen, bis sie mit den nöthigen Sauerstoff in Berührung gewesen ist. Man erinnert sich, dass 1 Vol. H $\frac{1}{2}$ Vol. O zur Verbrennung

braucht, 1 Vol. C_2H_4 2 Vol. O und 1 Vol. C_4H_4 3 Vol. O (eine C_4H_4 flamme würde also bei gleichem Consum sechs Mal höher sein, als eine H flamme). Nimmt man also bei dem Erdmann'schen Apparate eine Flamme von kohlenstoffreicherem Gase in Prüfung, so wird man, obgleich diess Gas z. B. noch einmal so viel Licht als das andere giebt, doch vielleicht nur ganz wenig mehr Luft zulassen müssen, weil die Flamme des besseren Gases von derselben Höhe viel weniger Gas consumirt, als die von schlechtem Gase. Man hat also bei Messung der Flamme folgende zwei Gegensätze, die sich theilweise oder ganz compensiren, so dass die Messung des zur Erleuchtung nöthigen Luftvolums bei zwar sehr verschiedenen Gasen entweder einen viel zu geringen oder auch gar keinen Unterschied des Werthes geben kann; man hat nämlich:

1) Je besser das Gas ist, desto *mehr* braucht die Flamme *Sauerstoff*, um entleuchtet zu werden, und

2) je besser ein Gas ist, desto weniger wird davon consumirt, um eine Flamme von bestimmter Höhe zu bilden, und folglich desto *weniger* braucht die Flamme *Sauerstoff*.

Die Compensation dieser beiden Folgen eines grösseren Kohlenstoffgehaltes tritt am deutlichsten bei wenig verändertem specifischen Gewichte der untersuchten Gase und Zufügung eines sehr dichten C_4H_4 hervor, wenn man z. B. ein Gas erst rein und dann mit Benzin geschwängert mit dem Erdmann'schen Gasprüfer untersucht, so findet man wenig Differenz, weil ein geringes Gewicht Benzindampf, dass das specifische Gewicht des Gases nicht bedeutend verändert, schon eine bedeutende Verminderung des Consums der Flamme und eine gleiche Vermehrung des Sauerstoffverbrauchs zur Entleuchtung bedingt. Die alleinige Messung des Luftvolums giebt also bei Vergleichung sehr verschieden zusammengesetzter Gase kein gutes Resultat, hingegen kann schon auf ziemlich befriedigende Weise der Leuchtwerth zweier Gase dadurch verglichen werden, dass man Flammenkegel von gleicher Höhe und gleicher Grundfläche erzeugt und den Gasconsum notirt; ein Gas, das mit viel weniger Consum einen

gleich hohen Kegel liefert wie das andere, wird natürlich viel besser sein. Diese Probe genügt bei nicht sehr verschiedenen specifischen Gewichten gewiss in vielen Fällen. Will man aber grössere Genauigkeit, so braucht man nur diese Probe mit der Gasprüfung nach Erdmann zu combiniren; z. B. zur Bildung von gleichen Flammenkegeln braucht man von einem Gase 6 Cub.-F., von dem anderen 3 Cub.-F., das zweite würde approximativ noch einmal so gut sein; das eine giebt am Erdmann'schen Gasprüfer 30° Oeffnung des ringförmigen Luftzufuhrschlitzes, das andere 35°, diess combinirt würde man haben: 6 Cub.-F. haben 30°; von anderen Gase haben 3 Cub.-F. 35°, folglich 6 Cub.-F. 70°; also würde hiernach das Gas zwei und ein drittel Mal so gut sein.

Hiernach ist der Gasprüfer bei Anwendung eines Gaszählers ein höchst bequemes und schönes Instrument mit in den meisten Fällen vollständig genügenden Resultaten, die jedoch noch genauer werden, wenn man in der oben angegebenen Weise Gas und Luft misst*). Die genauen Beziehungen zwischen Kohlenstoff der Gase und Luftconsum, die schon annähernd aus obiger Tabelle erhellen, sollen später bekannt gemacht werden.

Von den beiden analytischen Arbeiten von Hilgard und Landolt, beschäftigt ich die eine mit der Kerzenflamme, die andere mit der Gasflamme, und um die Gase aus dem Flammeninnern zu gewinnen, wenden Beide eine von unten eingeführte Röhre an, durch welche die Gase aus dem Flammeninnern in die Sammelröhren gesaugt werden, eine Modification der vortrefflichen Methode, welche Bunsen zur Gewinnung der Hohofengase benutzt hat. Um uns Aufklärung über die chemischen Vorgänge in dem

---

*) Meine Versuche haben ergeben, dass bei Leuchtgasen von nicht sehr ungewöhnlicher Zusammensetzung die Flammenhöhe ein hinreichend genaues Maass für das Consum des Gases abgiebt; ich habe aber bereits in dies. Journ. Bd. LXXX, p. 253 u. Bd. LXXXIII, p. 355, wo dieser Gegenstand ausführlicher besprochen ist, angegeben, unter welchen Umständen ich die Anwendung einer Gasuhr zur Bestimmung des Consums für zweckmässig halte. Erdmann.

leuchtenden Theile der Flamme zu verschaffen, ist die Methode ihrer Natur nach ungeeignet, weil sie gerade da nicht mehr anwendbar ist, wo die Flamme auch im Innern leuchtet, sondern blos im dunkeln vom leuchtenden Mantel umschlossenen Kegel der Flamme, wo man nur die in das Gas hinein diffundirten Verbrennungsproducte hat, wo aber gar keine Verbrennung stattfindet. Die Vorgänge, die das Leuchten einer Kohlenwasserstoffflamme hervorrufen, gehen aber von aussen nach innen vor sich, und nicht im Innern von unten nach oben, wie diess z. B. bei einem Hohofen der Fall ist, bei dem auch ein Diffundiren der Gase mit der äusseren Luft unmöglich ist Sollte die schöne Methode Bunsen's dennoch zu unserem Zwecke angewendet werden, so müsste die Saugröhre vom Mittelpunkte aus durch den leuchtenden Mantel und dann in den blauen Schleier geführt werden, um da Gasproben zu schöpfen. Wäre diess möglich, was nicht der Fall ist, weil in dem leuchtenden Theile die Saugröhre sehr bald durch Russ verstopft wird, so würde sich ein klares Bild von den chemischen Vorgängen beim Leuchten der Flamme ergeben; aber ein ungleich weniger mühsamer Weg ist der synthetische: es ist viel leichter und einfacher, die Vorgänge in der Flamme nachzuahmen, und die dabei eintretenden Erscheinungen zu beobachten.

Betrachten wir die Flamme in Hinsicht auf die Vorgänge beim Leuchten und auf die Frage, ob dabei der Wasserstoff wirklich eher verbrennt als der Kohlenstoff, so haben wir wesentlich dreierlei zu berücksichtigen: einen sauerstofffreien Gasstrom, eine sauerstoffhaltige Atmosphäre und einen Mantel um die Gassäule, in den eine zur vollständigen Verbrennung ungenügende Menge Sauerstoff eingedrungen ist, und in welchem das Leuchten stattfindet. Letzterer Theil ist nun der uns interessirende; in ihm ist also wesentlich Wasserstoff, Grubengas, Elaylgas (als Typus der sich ähnlich verhaltenden leuchtenden Kohlenwasserstoffe) vorhanden, gemengt mit Luft, Alles auf hohe Temperatur erhitzt. Mengt man nun Grubengas und Elayl mit einer ungenügenden Menge Sauerstoff und setzt diess einer hohen Temperatur aus, so hat man die Verhältnisse

in möglichst einfacher Weise nachgeahmt und kann hoffen, dieselben Vorgänge wie in der Flamme zu erhalten. Die Erhitzung lässt sich entweder mittelst Durchleiten durch eine glühende Röhre erreichen, oder wohl einfacher und besser durch Verpuffen mit elektrolytischem Knallgas. Findet hierbei ein Ausscheiden von Kohlenstoff und eine Verminderung des Volums um das dreifache des im Knallgas und in der Luft enthaltenen Sauerstoffs weniger dem Volum des verwendeten Gruben- oder Elaylgases statt, so wird blos Wasserstoff verbrannt sein (also Contraction = 3O minus C_4H_4, weil Elayl und Grubengas in Weissglühhitze ihr doppeltes Volum durch Zerlegung in Wasserstoff und Kohlenstoff annehmen); findet aber eine Volumvermehrung statt (durch Bildung von CO und Freiwerden der in einem Vol. C_4H_4 condensirten 2 Vol. H), so wird zuerst der Kohlenstoff verbrannt sein, und mithin wäre dann die gewöhnliche Erklärung des Leuchtens der Flamme unrichtig. Zuvörderst kam es mir darauf an, das Verhalten von Elayl- und Grubengas ohne zugesetzten Sauerstoff, beim Verpuffen mit Knallgas, zum Zweck der Erreichung einer hohen Temperatur, kennen zu lernen. Ich benutzte bei diesen Versuchen die gewöhnlichen Eudiometer, die ich aber unten mit Schrauben verschloss, wie Bunsen's Absorptiometerrohr, und setzte dieselben in einen mit Wasser gefüllten Gascylinder; die Ablesungen geschahen wie gewöhnlich mit dem Fernrohre, und die Verpuffungen mit dem Funken des Inductionsapparates. Durch Ablesen im Wasser und Verpuffen mit dem Inductionsfunken wurde die Methode so fördernd, dass ich in einem Nachmittage von 2—7 Uhr 13 Ablesungen mit vielen Verpuffungen in einem Eudiometer vornehmen konnte. Eine Beschreibung der Einzelheiten des Verfahrens werde ich bei Gelegenheit liefern, hier will ich nur noch bemerken, dass verschiedene Ablesungen eines und desselben Volums unter verschiedenen Umständen und zu verschiedenen Zeiten sehr übereinstimmende Zahlen gaben, wie die weiter unten angegebenen Berechnungen und doppelten Ablesungen zeigen werden. Ferner muss ich noch erwähnen, dass ich in Bezug auf die sehr wechselnden Höhen

des Miniscus eine Correction anbrachte, die ebenfalls wesentlich zur Vermehrung der Genauigkeit beiträgt.

Ich beabsichtigte also zu elektrolytischem Knallgase 1) Grubengas mit ungenügender Luft und 2) Elaylgas mit ungenügender Luft zuzufügen und nach der Verpuffung die Producte zu untersuchen, ob sich Kohlenstoff ausgeschieden und nur Wasser sich gebildet hätte, oder nur Kohlenoxyd und Kohlensäure oder Wasser und die Oxyde des Kohlenstoffs.

Bei dem vorläufigen Versuche, wobei Elayl mit circa 3 Vol. elektrolytischem Knallgas verpuffte, erhielt ich das überraschende Resultat, dass eine *Vermehrung* der 4 Vol. auf circa 5 Vol. dabei eintrat; es hatte also der Sauerstoff des Knallgases (ich werde es nun in Symbolen H, O bezeichnen) sich nicht nur nicht mit seinem dazu gehörigen freien Wasserstoffe verbunden, auch nicht mit dem H des C_4H_4, auch hatte sich kein Kohlenstoff ausgeschieden, vielmehr war der C zu CO verbrannt, der H des C_4H_4 frei geworden, und der H des Knallgases frei geblieben, also brauchte ich künftig nicht noch Sauerstoff oder Luft zuzusetzen.

Das Verhältniss dürfte um so mehr der Beachtung werth erscheinen, als fast noch nichts über die Verpuffung von brennbaren Gasmengen mit unzureichendem Sauerstoff bekannt ist. Diese Methode, Gase mit Knallgas zu verpuffen, lässt sich vielleicht auch noch weiter verwenden; um z. B. zu zeigen, dass 1 Vol. NH_3 aus $\frac{1}{2}$ Vol. N und $1\frac{1}{2}$ Vol. H besteht, und also bei der Zersetzung desselben 2 Vol. entstehen, brauchte man nur 1 Vol. NH_3 mit 3—6 Vol. trocknem H, O zu mengen und zu verpuffen; nach der Verpuffung würde der Rest 2 Vol. betragen.

Im Folgenden will ich die Elemente der Ablesungen und die darnach berechneten und corrigirten Werthe in der üblichen Weise geben, und dann zur Berechnung und Prüfung der Resultate übergehen.

1) *Elayl + Knallgas.*

	Vol. in C.C.	Druck in Meter.	Temp. °C.	Vol. bei 0°C. u. 1 M. Druck.	
Angewandtes C_4H_4	19,11	0,3243	23,6	5,705	5,705 C_4H_4 auf
Nach Zulassen von H, O	50,24	0,4556	23,8	21,06	15,355 H, O verbrennt nicht; mit
Nochmals abgelesen	49,95	0,4584	23,8	21,06	
Nach abermaligem Zulassen v. H, O	61,65	0,5076	23,7	28,80	23,095 HO verpufft es und
Nach der Verbrennung	66,76	0,5202	23,6	31,97	nimmt zu um
Nochmals gemessen am andern Tage	65,79	0,5223	21,0	31,91	3,17 Vol. Die Pro-
Luft zugesetzt	84,36	0,5977	22,0	46,67	ducte verpuffen
Luft zugesetzt	96,72	0,6390	22,2	57,16	nicht mit 14,70 u. 25,19 Luft.

NB. Die Luft wurde mittelst eines kleinen mit Blattgummi straff überbundenen Trichters, an den ein kleines vorn ausgezogenes Rohr halb voll KO, HO und halb voll CaCl sich anschliesst (zur Absorption von CO_2, NH_3 und HO), in das Eudiometer eingeblasen. Also verpufft das Elaylgas erst mit über 3 Vol. Knallgas.

2) *Elayl + Knallgas.*

	Vol. in C.C.	Druck in Meter.	Temp. °C.	Vol. bei 0°C. u. 1 M. Druck.	
Angewandtes C_4H_4	14,16	0,3024	22,3	3,96	3,96 Elayl mit
dazu H, O	44,15	0,4277	22,5	17,45	13,49 HO verp.
dazu H, O	55,81	0,4776	22,5	24,63	nicht; mit 20,67
nach der Verbrennung	54,39	0,4701	22,6	23,62	H, O giebt es 1,01 Contract.;
dazu Luft	81,90	0,5844	22,6	44,21	mit 20,59 Luft
nach der Verbrennung	67,02	0,5248	22,5	32,50	giebt es 11,71 Contraction.

3) *Elayl + Luft, ohne H, O.*

	Vol. in C.C.	Druck in Meter.	Temp. °C.	Vol. bei 0°C. u. 1 M. Druck.	
Angewandtes C_4H_4	14,94	0,3100	22,6	4,28	4,28 Elayl mit
dazu Luft	61,21	0,4971	22,5	28,11	23,83 Luft verp.
dazu Luft	76,54	0,5607	22,4	39,66	nicht; mit 35,38
nach der Verbrennung	77,25	0,5602	22,2	40,02	giebt es 0,36 Vol. Zunahme.

	Vol. in C.C.	Druck in Meter.	Temp. °C.	Vol.b.0°C. u. 1 M. Druck.	
4) *Elayl + Luft, zugleich mit als Analyse des C_4H_4.*					
Angewandtes Elayl	17,17	0,3086	24,6	4,86	4,86 Elayl mit
dazu Luft	78,06	0,5579	25,6	39,82	34,96 Luft giebt
nach der Verbrennung	79,52	0,5665	25,2	41,25	1,43 Zunahme.
davon zur Analyse	52,98	0,4514	26,3	21,82	$\frac{21,82}{41,25}$ Rückstand
dazu Luft	86,39	0,5897	26,2	46,49	mit 24,67 Luft giebt
nach der Verbrennung (schwache Explosion)	80,00	0,5591	26,1	40,83	
dazu H, O	100,23	0,6474	22,9	59,87	
nach d. Verpuffung	79,71	0,5553	23,3	40,79	5,70 Contract.
davon ins Absorptionsrohr	47,58	0,6845	26,3	29,71	$\frac{29,71}{40,79}$ von $\frac{21,82}{41,25}$
nach Absorpt. v. CO_2	41,68	0,6884	27,0	26,11	geben 3,60 CO_2.
nochmals, nach längerem Einwirken der Kalikugel	40,78	0,6937	23,0	26,09	
5) *Grubengas + Knallgas.*					
Angewandtes Gas	18,14	0,2969	27,7	4,89	4,89 Gas mit
dazu H, O	59,32	0,4693	28,0	25,25	20,35 H, O giebt
nach der Verbrennung	42,76	0,4242	28,1	16,45	8,80 Contract.
6) *Grubengas + HO.*					
Angewandtes Gas	19,89	0,3210	28,1	5,79	5,79 Gas mit
dazu H, O	43,96	0,4261	28,1	16,99	11,20 H, O verp.
dazu Luft	55,89	0,4610	28,0	23,37	nicht; mit 6,38 Luft nicht, giebt
dazu Luft	66,32	0,5063	27,7	30,49	mit 13,50 Luft
nach der Verbrennung	56,86	0,4737	27,6	24,46	6,03 Contract.
davon ab	33,14	0,6631	26,5	20,03	$\frac{20,03}{24,46}$ geben
nach Absorpt. v. CO_2	31,48	0,6726	23,8	19,48	0,55 CO_2.
7) *Grubengas + Luft.*					
Angewandtes Gas	19,61	0,3147	26,0	5,635	5,635 Gas mit
dazu Luft	75,10	0,5444	25,8	37,36	31,72 Luft verp.
nochmals gemessen	74,62	0,5470	25,4	37,35	nicht; giebt mit
dazu Luft	83,96	0,5811	25,3	44,65	39,015 Luft

	Vol. in C.C.	Druck in Meter.	Temp. ° C.	Vol.b.0°C. u. 1 M. Druck.	
Nach der Verbrennung	73,40	0,5362	25,2	36 3	8,62 Contract.
nach Absorpt. v. CO_2	57,80	0,6181	24,2	3[illegible]2	u. 3,21 CO_2.
8) *Grubengas + Luft.*					
Angew. Grubengas	19,37	0,3087	23,1	5,51	5,51 Gas mit
dazu Luft	105,73	0,6695	23,25	65,24	59,73 Luft
nach der Verbrennung	95,74	0,6328	23,3	55,82	giebt 9,42 Contraction und
nach Absorpt. v. CO_2	88,80	0,6308	22,8	51,70	4,12 CO_2.

NB. Bei der Analyse von entzündlichen Gasen braucht man zur Verpuffung nicht Sauerstoff und dann noch Luft hinzuzufügen, sondern blos Luft, da hiermit allein die Verpuffung ebenfalls genau vor sich geht, und man eine Operation und Messung erspart.

Das zu den Verpuffungen benutzte Knallgas war vollkommen rein und verbrannte ohne Rückstand; es war vorher in für alle Versuche genügender Menge bereitet worden. Das Elaylgas, aus Alkohol und Schwefelsäurehydrat in einer viel Bimsteinstücke enthaltenden Retorte bereitet, zeigte sich nach der Analyse 4 nicht ganz rein, indem 4,86 Vol. nur 9,35 Contraction und 9,34 CO_2 gaben; diese Werthe entsprechen (1 Vol. C_4H_4 giebt 2 Vol. Contraction und 2 Vol. CO_2):

$$\begin{array}{l} 4{,}67\ C_4H_4 \\ \underline{0{,}19\ N} \\ 4{,}86 \text{ angewandtes Gas,} \end{array}$$

also geben die angewandten Elaylvol. $\times \frac{4{,}67}{4{,}86}$ die darin enthaltenen Vol. C_4H_4, und $\times \frac{0{,}19}{4{,}86}$ die Vol. N; diese kleine Correctur wurde überall vorgenommen.

Das als Grubengas angeführte Gas wurde durch ganz gelindes Glühen von essigsaurem Natron mit Kalihydrat und Aetzkalk dargestellt, enthielt aber noch freien H und ebenfalls N. Die Analyse ergab 5,51 Vol. Gas : 9,42 Contr. und 4,12 CO_2; dem entspricht (1 Vol. C_2H_4 giebt 1 Vol. CO_2 und 2 Vol. Contraction):

$$\begin{array}{rl} 4{,}12 & C_2H_4 \\ 0{,}79 & H \\ 0{,}60 & N \\ \hline 5{,}51 & \text{Gas,} \end{array}$$

und diese Werthe wurden überall in Rechnung gebracht. Setzt man bei der ersten Versuchsreihe (1—4) $C_4H_4 = a$; $O = c$; $H = b$, das Vol. nach der Verbrennung $= V'$, und erinnert man sich, dass

1 Vol. C_4H_4 aus 1 Vol. C und 2 Vol. H besteht,
und 1 Vol. C_2H_4 aus $\frac{1}{2}$ Vol. C und 2 Vol. H, dass
2 Vol. H + 1 Vol. O 2 Vol. HO geben, dass
2 Vol. CO aus 1 Vol. C und 1 Vol. O, und
2 Vol. CO_2 aus 1 Vol. C und 2 Vol. O oder
aus 2 Vol. CO und 1 Vol. O bestehen,

so erhält man für das Vol. des Gasgemenges nach der Verpuffung, wenn man annimmt, dass erst aller C zu CO und der dann übrigbleibende O nur mit H verbrennt, und wenn x die Differenz heisst zwischen dem nach dieser Annahme berechneten Vol. V der Verbrennungsproducte und zwischen dem beobachteten V', folgende Formel:

$$V' = N \pm x + \underbrace{2a}_{CO} + \underbrace{(2a + b)}_{\substack{(H, \text{ aus } C_4H_4 \\ \text{und } H, O).}} - \underbrace{2(c - a)}_{\substack{\text{verbrannter} \\ H.}} \qquad (1)$$

Berechnet man so ein zu kleines Vol., ist also x positiv, so hat sich nicht der ganze nach der Bildung von CO übrig gebliebene O mit dem H verbunden, sondern auch theilweis mit CO zu CO_2; so oft nämlich 1 Vol. O sich mit 2 Vol. CO zu 2 Vol. CO_2 verbunden hat, so oft werden 2 Vol. H frei geworden sein, also $(V' - 2CO + 2CO_2 + 2H)$ eine Volumvermehrung um 2 Vol. stattgefunden haben. In obigen Buchstaben ausgedrückt wäre also bei $+x$ nach der Verbrennung

$$CO_2 = x$$
$$CO = 2a - x$$

das gebildete aber condensirte $HO = 2c - (2a - x) - 2x =$
$= 2c - 2a - x.$

mithin der restirende $H = 2a + b - (2c - 2a - x) =$
$= 4a + b + x - 2c$, oder bei

Nr. 1 u. 2 da hier $b = 2c$ ist: $H = 4a + x$, also das Vol. nach der Verbrennung $V' = N + x + (2a - x) + (4a + x)$ und ausserdem noch $(2c - 2a - x)$ Vol. Wasserdampf, oder ein dem gleiches Vol. verbranntes H.

Fällt bei Elaylgas der Werth für x negativ aus, so ist nicht alles C zu CO verbrannt, sondern ein Theil noch jedenfalls als C_2H_4 vorhanden. Dann würde man zur Berechnung der nach der Explosion vorhandenen Stoffe Folgendes überlegen müssen.

1 Vol. CO besteht aus $\begin{cases} \frac{1}{2} \text{ Vol. C; diess bildet mit 2 Vol. H 1 Vol. } C_2H_4. \\ \frac{1}{2} \text{ Vol. O; diess bildet mit 1 Vol. H 1 Vol. HO,} \end{cases}$

es verschwinden also 1 Vol. CO und 3 Vol. H; es entsteht 1 Vol. C_2H_4 (und 1 Vol. HO); es entsteht also 3 Vol. Contraction bei diesem Vorgange ($= -x$).

Folglich ist $C_2H_4 = \frac{x}{3}$ und $HO = \frac{x}{3}$ mehr entstanden, und es ist verschwunden:

$$CO = \frac{x}{3}$$
$$H = x.$$

Demnach werden die Werthe für die nach der Explosion bleibenden Gase:

$$C_2H_4 = \frac{x}{3} \quad CO = 2a - \frac{x}{3}$$
$$H = 4a + b - 2c - x, \text{ u. im Falle 1 u. 2, wo } b = 2c \text{ also}$$
$$H = 4a - x \text{ und}$$
$$HO = 2\left(c - \left[\frac{2a - \frac{x}{3}}{2}\right]\right) = 2c - 2a + \frac{x}{3}, \text{ also:}$$
$$V' = N + \underbrace{\left(\frac{x}{3}\right)}_{C_4H_4} + \underbrace{\left(2a - \frac{x}{3}\right)}_{CO} + \underbrace{\left(4a - x\right)}_{H} \text{ und dazu noch}$$
$$\left(2c - 2a + \frac{x}{3}\right). \qquad (2)$$

Löst man beide Gleichungen möglichst auf, so erhält man

$$V' = N + 6a \pm x, \text{ und}$$
$$\pm x = V' - (N + 6a).$$

Somit kann also zur Benutzung obiger Versuche geschritten werden.

Ad 1) *Elayl mit Knallgas.*

28,80 vor der Verbrennung
5,705 angewandtes Gas $=\begin{cases} 0{,}22 & N \\ 5{,}48 & C_4H_4 \quad \text{(a)} \end{cases}$

23,095 zugesetztes Knallgas $=\begin{cases} 5{,}40 & H \quad \text{(b)} \\ 7{,}70 & O \quad \text{(c)} \end{cases}$

28,80
31.97 V' nach d. Verbrennung
3,17 Zunahme.

$$\begin{aligned} \pm x &= V' - (N + 6a) \\ V' &= 31{,}97 \\ -(N+6a) &= 33{,}10 \\ -x &= 1{,}13; \end{aligned}$$

nach der Verbrennung hat man also:

$$\left.\begin{array}{lll} N & 0{,}22 & = N \\ C_4H_4 & 0{,}38 & = \frac{x}{3} \\ CO & 10{,}58 & = 2a - \frac{x}{3} \\ H & 20{,}79 & = (4a + b) - (2c + x) \end{array}\right\} HO = 2{,}41 = 2c - 2a + \frac{x}{3}$$

$$V' = 31{,}97 = N + \frac{x}{3} + \left(2a - \frac{x}{3}\right) + \left(4a + b + x - 3c\right)$$

Ad 2) *Elayl mit Knallgas.*

24,63 Vol. vor der Verbrennung
3,96 Elayl angewandt $=\begin{cases} 0{,}15 & N \\ 3{,}81 & C_4H_4 \quad \text{(a)} \end{cases}$

20,67 Knallgas zugesetzt $=\begin{cases} 13{,}78 & H \quad \text{(b)} \\ 6{,}89 & O \quad \text{(c)} \end{cases}$

24,63
24,62 V'
1,01 Contration.

$$\begin{aligned} V' &= 23{,}62 \\ -(N+6a) &= 23{,}01 \\ x &= 0{,}61; \end{aligned}$$

nach der Verbrennung hat man:

$$\left.\begin{array}{lll} N & 0{,}15 & = N \\ CO_2 & 0{,}61 & = x \\ CO & 7{,}01 & = 2a - x \\ H & 15{,}85 & = 4a + x \end{array}\right\} HO = 5{,}55 = 2c - 2a - x.$$

$$V' = 23{,}62 = N + x + (2a - x) + (4a + x)$$

ferner: das vorige V' = 23,62 mit

$$20{,}59 \text{ Luft} = \begin{cases} 16{,}27 \text{ N} \\ 4{,}32 \text{ O} \end{cases}$$

44,21 vor der Verpuffung
32,50 nach der Verpuffung

gaben 11,71 Contraction; nach Bunsen, gasom. Methoden, p. 272 ist in diesem Falle CO_2 gebildet worden:

3 × O-Verbrauch — Contration
= 1,25 und Wasserdampf:

Contr. — O-Verbrauch = 7,39, die gebildeten CO_2 und HO verhalten sich also wie 1 : 6.

Ad 3) *Elayl mit Luft.*

Da hier und beim 4. Versuche kein Wasserstoff (als H, O) zugesetzt wurde, so fällt in der Formel zur Berechnung natürlich b weg, alles andere bleibt ungeändert; also da hier x stets positiv war, ist für 3. und 4.

$$V' = N + \underbrace{x}_{CO_2} + \underbrace{(2a - x)}_{CO} + \underbrace{(4a + x - 2c)}_{H}; \text{ ausserdem}$$

(2c — 2a — x) Wasserdampf
und x = (V' + 2c) — (N + 6a).

$$\text{Angewandt } 4{,}28 \text{ Elayl} = \begin{cases} 4{,}11 \; C_4H_4 \text{ und} \\ 0{,}17 \text{ N} \end{cases} \quad (a)$$

$$35{,}38 \text{ Luft} = \begin{cases} 27{,}96 \text{ N} \\ 7{,}42 \text{ O} \end{cases} \quad (c)$$

39,66 Vol. vor der Verbrennung
40,0 V'

0,56 Zunahme.

$$\begin{aligned} V' + 2c &= 54{,}86 \\ -(N + 6a) &= 52{,}79 \\ x &= 2{,}07; \end{aligned}$$

nach der Verbennung hat man:

N	28,13 = N	
CO_2	2,07 = x	
CO	6,15 = 2a — x	HO = 4,55 = 2c — 2a — x
H	3,67 = 4a + x — 2c	

V' = 40,02 = N + x + (2a — x) + (4a + x — 2c).

Ad 4) *Elayl mit Luft.*

$$4{,}86 \text{ Elayl} = \begin{cases} 4{,}67 & C_4H_4 \\ 0{,}19 & N \end{cases} \qquad (a)$$

$$34{,}96 \text{ Luft} = \begin{cases} 27{,}63 & N \\ 7{,}33 & O \end{cases}$$

39,82 Vol. vor Explosion
41,25 V'

1,43 Zunahme.

$$V' + 2c = 55{,}91$$
$$N + 6a = 55{,}84$$
$$0{,}07;$$

man hat nach der Verbrennung:

$$\left.\begin{array}{lll} N & 27{,}82 & = N \\ CO_2 & 0{,}07 & = x \\ CO & 9{,}27 & = 2a - x \\ H & 4{,}09 & = 4a + x - 2c \end{array}\right\} HO = 5{,}25 = 2c - 2a - x.$$

$$V' = 41{,}25 = N + x + (2a - x) + (4a + x - 2c).$$

Als diess zur Analyse mit überschüssigem Sauerstoff verbrannt wurde, erhielt ich 10,78 Contraction; wenn wirklich blos CO und H verbrannt ist, also die Rechnung richtig ist, muss (s. Bunsen's gasom. Method. p. 102)

$$\frac{CO}{2} + \frac{3H}{2} - \text{Contraction} = 0 \text{ sein; hier ist}$$

$$\frac{CO}{2} = \frac{9{,}27}{2} = 4{,}635$$

$$\frac{3H}{2} = \frac{12{,}27}{2} = 6{,}135$$

$$4{,}635 + 6{,}135 = 10{,}77$$
$$- \text{Contr. } 10{,}78$$
$$- 0{,}01, \text{ also } 0.$$

Ad 5) *Grubengas + Knallgas.*

Bei den mit Grubengas gemachten 3 Versuchen war x immer positiv. Weil 1 Vol. C_2H_4 nur 1 Vol CO_2 liefert aber 1 Vol. C_4H_4: 2 Vol. CO oder CO_2, so muss bei der Formel zur Berechnung der Verbrennungsproducte hier überall 1a weniger sein; im Uebrigen bleibt Alles ungeändert; es ist also

$$V' = N + \underbrace{x}_{CO_2} + \underbrace{(a - x)}_{CO} + \underbrace{(3a + b + x - 2c)}_{H} \text{ und } \underbrace{(2c - a - x)}_{HO}$$

$$x = (V' + 2c) - (N + 4a + b).$$

$$
\begin{array}{lll}
4{,}89 \text{ Angewandtes Gas} = \left\{ \begin{array}{l} 3{,}66\ C_2H_4 \\ 0{,}53\ N \\ 0{,}70\ H \end{array} \right. & & \begin{array}{l}(a)\\ \\ (b)\end{array} \\
20{,}36 \text{ Knallgas} = \left\{ \begin{array}{l} 13{,}57\ H \\ 6{,}79\ O \end{array} \right. & & (c)
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{ll}
25{,}25 & \text{Vol. v. d. Verbrennung} \\
16{,}45 & V' \\
\hline
8{,}80 & \text{Contraction.}
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{rl}
V + 2c = & 30{,}02 \\
-(N + 4a + b) = & 29{,}44 \\
\hline
x = & 0{,}58
\end{array}
$$

und nach der Verbrennung hat man:

$$
\left.\begin{array}{lll}
N & 0{,}53 & = N \\
CO_2 & 0{,}58 & = x \\
CO & 3{,}08 & = a - x \\
H & 12{,}26 & = 3a + x + b - 2c
\end{array}\right\} HO = 8{,}13 = 2c - a - x
$$

$$V' = 16{,}45 = N + x + (a - x) + (3a + x + b - 2c).$$

Ad 6) *Grubengas mit Knallgas und Luft.*

$$
\begin{array}{ll}
5{,}79 \text{ Grubengas} = \left\{ \begin{array}{l} 4{,}33\ C_2H_4 \\ 0{,}63\ N \\ 0{,}83\ H \end{array} \right. & \begin{array}{l}(a)\\ \\ (b)\end{array} \\
11{,}20 \text{ Knallgas} = \left\{ \begin{array}{l} 7{,}47\ H \\ 3{,}73\ O \end{array} \right. & \\
13{,}50 \text{ Luft} = \left\{ \begin{array}{l} 2{,}83\ O \\ 10{,}67\ N \end{array} \right. & (c)
\end{array}
$$

$$30{,}49 \text{ Vol. vor der Verbrennung.}$$

$$
\begin{array}{ll}
30{,}49 & \text{Vol. vor der Verbrennung} \\
24{,}46 & V' \\
\hline
6{,}03 & \text{Contraction.}
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{rl}
V' + 2c = & 37{,}58 \\
-(N + 4a + b) = & 36{,}92 \\
\hline
x = & 0{,}66;
\end{array}
$$

nach der Verbrennung hat man:

$$
\left.\begin{array}{lll}
N & 11{,}30 & = N \\
CO_2 & 0{,}66 & = x \\
CO & 3{,}67 & = a - x \\
H & 8{,}83 & = 3a + b + x - 2c
\end{array}\right\} HO = 8{,}13 = 2c - a - x
$$

$$V' = 24{,}46 = N + x + (a - x) + (3a + b + x - 2c).$$

Durch Absorption wurde 0,67 CO_2 gefunden; berechnet 0,66 CO_2.

Ad 7) *Grubengas mit Luft.*

$$5{,}64 \text{ Angewandtes Gas} = \begin{cases} 4{,}22 \; C_2H_4 & (a) \\ 0{,}61 \; N & \\ 0{,}81 \; H & (b) \end{cases}$$

$$39{,}01 \text{ Luft} = \begin{cases} 8{,}18 \; O & (c) \\ 30{,}83 \; N & \end{cases}$$

$$\overline{44{,}65} \text{ Vol. vor der Verbrennung.}$$

$$V' + 2c = 52{,}39$$
$$-(N + 4a + b) = 49{,}13$$
$$x = 3{,}26;$$

und nach der Verbrennung hat man:

$$\left.\begin{array}{lll} N & 31{,}44 & = N \\ CO_2 & 3{,}26 & = x \\ CO & 0{,}96 & = a - x \\ H & 0{,}37 & = 3a + b + x - 2c \end{array}\right\} HO = 8{,}88 = 2c - a - x$$

$$V' = 36{,}03 = N + x + (a - x) + (3a + b + x - 2c).$$

Durch Absorption wurde gefunden: 3,21 CO_2; berechnet: 3,26.

Man sieht aus allen diesen Versuchen, dass, ehe ein Theilchen H verbrennt, aller C zu CO verbrannt war, und dass sich der dann übrige Sauerstoff in CO und H theilte. Nur bei Nr. 1 kommt —x vor, ein Zeichen, dass noch unverbrannter Kohlenwasserstoff da war, wenn auch nur 0,38 Vol.; ob diess ein Beobachtungsfehler ist, oder ob es durch die geringe Menge des vorhandenen O und die dadurch geringe Hitze des verbrennenden Gemenges entstand, vermag ich nicht anzugeben, wahrscheinlich ist das Letztere. Jedenfalls aber lässt sich als gewiss annehmen, dass bei der hohen Temperatur der Flamme aller ausscheidbarer C zu CO verbrennt, ehe etwas H verbrennt; und hiernach muss also die Erklärung des Leuchtens umgestaltet werden. Vorher jedoch ist es vielleicht nützlich, noch folgenden Versuch anzuführen: Nähert man einen stark rothglühenden Glasstab einem in die Luft strömenden Strahle von C_2H_4, so entzündet sich dieser, nach kurzer Zeit jedoch wird der Entzündungsversuch nicht mehr gelingen; hält man nun den so etwas abgekühlten Glasstab schnell in einen Strom Elaylgas, so wird er dasselbe noch ein oder zwei Mal entzünden; erhitzt man dann den

Stab aufs Neue und bringt ihn, wenn er nicht mehr heiss genug ist, um C_4H_4 zu entzünden, in einen Strom Wasserstoffgas, so wird er diesen noch einige Mal entzünden. Also entzündet sich H bei der niedrigsten, C_4H_4 bei höherer Temperatur und C_2H_4 am schwersten.

Nach alledem drängt sich uns folgende Ansicht über die Natur der leuchtenden Flamme auf:

Im Innern der Flamme findet keine Verbrennung statt, nur in dem Schleier und in dem Theile des leuchtenden Mantels, der ihm zunächst liegt; denn es ist unmöglich, dass durch eine Schicht glühenden Wasserstoffs und Kohlenstoffs eine Spur Sauerstoff eindringen kann. Die sich im Innern befindenden Verbrennungsproducte sind blos durch Diffusion dahin gekommen. Die ganze Hitze der Flamme stammt also vom Schleier, der Verbrennungszone, her; die Temperatur des Flammeninnern und des Mantels nimmt natürlich nach oben stark zu, und daher ist der leuchtende Theil, in welchem der Kohlenstoff durch die Hitze ausgeschieden wird, unten eine ganz dünne Hülle des dunkeln Kegels, weiter oben aber, wo die Temperatur, bei der die Kohlenwasserstoffe in C und H zerfallen, sich bis in die Mitte erstreckt, erfüllt er das ganze Innere, so dass man hier eine massiv leuchtende Flamme hat. Indem dann der freie Kohlenstoff dem sauerstoffreichen Schleier sich nähert, verbrennt er zu CO, und hauptsächlich während dieser Verbrennung leuchtet er, und zwar desto stärker, je lebhafter sie ist, so wie Kohle, die in einem Luftstrome verbrennt, immer stärker leuchtet, je heftiger derselbe ist, und im Sauerstoffstrome am stärksten leuchtet. Es verbrennt also erst in dem Schleier Kohlenoxyd und Wasserstoff zugleich; dass dieser Schleier am untersten Theile der Flamme noch nicht einen leuchtenden Mantel bildet, ist sehr natürlich, weil da die ganze Masse der innern Gase noch zu kalt ist, als dass in einiger Entfernung von dem Feuersaume ein, wenn auch nur schmaler Ring so weit erwärmt werden könnte, dass eine Ausscheidung von Kohlenstoff aus den Kohlenwasserstoffen stattfände. Dieses Nichtleuchten einer Flamme, selbst der von reinem Elayl, in Folge zu geringer Aus-

dehnung der hohen Schleiertemperatur sieht man auch, wenn man die Flamme ganz klein macht, dann findet blos Verbrennung im Ganzen statt, ehe eine Zersetzung erfolgen konnte, wie im untersten blauen Theile einer leuchtenden Flamme. Also beruht das Leuchten auf durchaus weiter nichts, als auf der Zusammensetzung des Gases vor der Verbrennung und nicht auf einem Späterverbrennen des Kohlenstoffs. Denn giebt man dem Kohlenstoff im Innern Gelegenheit zu verbrennen dadurch, dass man das Gas vorher mit Luft mengt, so verbrennt er, wie überall, eher als der Wasserstoff, und zwar schon im Innern, wo bei einer normalen Flamme gar keine Verbrennung stattfinden, kein Sauerstoff sein darf; verbrennt doch der Kohlenstoff schon theilweis in dem Wasserdampfe, der im Innern sich befindet. Es ist daher auch wahrscheinlich, dass ein trocknes Leuchtgas etwas mehr Licht giebt als ein sehr feuchtes.

Hiernach erklärt sich ungezwungen die ganze Gestalt der Flamme und ihrer Theile und alle ihre Eigenthümlichkeiten; sie kann eben unten nicht leuchten, der leuchtende anfangs dünne Mantel muss schnell an Dicke zunehmen, wie der Kegel von Innen an Dicke abnimmt, lediglich in Folge der Temperaturverhältnisse; im Innern der Flamme kann und darf kein Sauerstoff sein, und somit keine Verbrennung stattfinden, weil sonst die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in Kohle und Wasserstoff, das Wichtigste, nicht vor der Verbrennung stattfindet, und somit die Flamme nicht leuchtet, denn wenn Kohlenstoff und Wasserstoff mit ungenügendem Sauerstoff beisammen sind, so verbrennt stets erst der Kohlenstoff. Desshalb kann man auch die Bestimmung der zur Verbrennung des ausscheidbaren, leuchtenden Kohlenstoffs nöthigen Sauerstoffmenge zur Werthbestimmung des Leuchtgases benutzen.

Die Verbrennungsproducte und -educte, Kohlensäure, Wasserdampf und Stickstoff verbreiten sich, wie in die freie Luft, so auch mit in den innern blauen Kegel, daher man auch hier einigen Zusammenhang mit dem Fortschreiten der Verbrennung und Zersetzung nachweisen

kann. Den ganzen grossen Mantel von Kohlensäure, Wasserdampf, Stickstoff und Luft, der den Schleier umgiebt, einen grossen, wenn auch unsichtbaren Theil der Flamme (mit Landoldt) zu nennen, halte ich für unrichtig, da die Flamme eben da aufhört, wo nichts mehr verbrennt, wo sie nicht mehr sichtbar ist, wo Sauerstoff im Ueberschuss ist, weil man nicht wohl einen blosen Strom heisser Kohlensäure mit Wasserdampf und Luft „Flamme" nennen oder als Theil eines solchen bezeichnen kann.

Wenn man noch einige weitere Kenntnisse von der Flamme haben wird, dann wird es möglich sein, eine Formel zur Berechnung der theoretischen Leuchtkraft eines Gases aufzustellen, so ähnlich wie man eine theoretische Heizkraft hat. Mit Hülfe einer solchen Formel wird man dann aus einer Analyse ersehen können, wie viel sich Licht aus einer Quantität eines Gases erhalten lässt, und wie viel der eine oder andere Brenner Nutzeffect giebt. Bis jetzt steht die Mühe, die man auf eine gewöhnliche Gasanalyse verwendet, noch in keinem Verhältnisse zu den Aufschlüssen über den Werth des Gases, die man dadurch erhält. Im Laboratorium des Herrn Blochmann sind weitere Arbeiten jetzt im Gange, um zu einer solchen Formel zu gelangen.

Am Schlusse sei es mir vergönnt, noch einige kleine zufällige Beobachtungen zu erwähnen, die ich über das Leuchten von Flammen durch hineingebrachte Chlormetalle machte. Bringt man auf einem zur Aufnahme von etwas Flüssigkeit mit einer Oehse versehenen Eisendrahte salzsaure Kupferchlorürlösung in die Flamme der Bunsen'schen Lampe, so entsteht über dem Drahte eine kurze Zeit (so lange noch Wasser verdampft) andauernde leuchtende Flamme, die an einen hineingehaltenen kalten Porcellanschälchen einen Russ absetzt, der aus metallischen Kupfertheilchen besteht, wie man leicht nachweisen kann. Ebenso, jedoch bei manchen nicht ohne besondere Aufmerksamkeit, kann man auch mit folgenden Chloriden eine Flamme leuchtend machen:



FeCl,	$PdCl_2$,
Cu_2Cl,	$AuCl_3$,

dagegen gelingt es nicht mit:



ZnCl,	AgCl,
$SbCl_3$,	$SnCl_2$
$PtCl_2$,	HgCl,

also mit den Chloriden der flüchtigen Metalle; mit denen der Alkalien und Erden geht es natürlich noch weniger.

Man kann diesen Versuch sehr leicht anstellen, nur nehme man nicht zu wenig Flüssigkeit auf den Eisen-, Kupfer- oder Platindraht, und bringe sie *schnell* in eine *starke* Flamme. Am schönsten und leichtesten gelingt es mit Cu_2Cl und FeCl; bei diesen erhebt sich über der Drahtschlinge eine starke, gelbe, russende Flamme; am wenigsten gut gelingt es mit AgCl und $SnCl_2$. Ob diess Leuchten blos von Metallen herrührt, oder auch mit durch das Chlor bewirkt wird, welches Kohlenstoff frei macht, kann man bei diesem einfachen Versuche nicht entscheiden.

XXXVII.
Fortgesetzte Bemerkungen über das Dianium.

Von

R. Hermann.

Um meine Angaben zu prüfen, dass der Columbit von Bodenmais Tantalsäure enthalte, und dass desshalb die aus diesem Mineral abgeschiedene Säure beim Kochen mit Salzsäure und Zinn eine ungefärbte Flüssigkeit gebe, machte v. Kobell Versuche mit Gemengen von Tantalsäure und den metallischen Säuren, die aus Tyrit und Columbit von Tammela (Dianit) abgeschieden worden waren. Beim Kochen dieser Gemenge mit Salzsäure und

Zinn entstanden *olivengrün* und *bläulichgrün* gefärbte Flüssigkeiten.

Hier wäre also zu constatiren, dass eine Beimengung von Tantalsäure zu den Säuren des Niobiums, die sonst so intensiv und rein blaue Färbung der Säure verhindert. Wesshalb entstand aber bei v. Kobell's Versuchen eine *grüne* Färbung der Flüssigkeit? Dieser Umstand lässt sich nicht aus den Eigenschaften der Tantalsäure und der Säuren des Niobiums erklären, und rührt daher offenbar von einer fremdartigen Beimengung her; über die ich nicht urtheilen kann, da ich bisher die im Tyrit und Dianit enthaltenen metallischen Säuren nicht unter Händen hatte.

Wünschenswerth wäre es übrigens, dass sich v. Kobell auf dem von mir eingeschlagenen Wege von dem Vorkommen der Tantalsäure im Columbite von Bodenmais überzeugte. Durch Behandeln des Sulphats dieser Säure mit schwacher Natronlauge, in den von mir wiederholt angegebenen Proportionen, kann man leicht Tantalsäure abscheiden. Ebenso erhält man mit der Säure des Columbits von Bodenmais Chloride, die sich durch schwaches Erhitzen leicht in weisses und gelbes Chlorid scheiden lassen. Das weisse Chlorid giebt beim Zersetzen durch Wasser reine niobige Säure. Das gelbe Chlorid dagegen enthält über 60 p.C. Tantalsäure. Nach der Umwandlung des gelben Chlorids in Sulphat erhält man noch leichter wie aus der ursprünglichen Säure beim Behandeln mit Natronlauge eine grosse Menge Tantalsäure.

XXXVIII.
Ueber einige Gold-Zinn-Legirungen.

Von

A. Matthiessen, F. R. S., und **M. v. Bose**.

In einer früheren Untersuchung*) war beobachtet worden, dass die Gold-Zinn-Legirungen sehr zur Krystallisation geneigt sind, und aus den damals erhaltenen Resultaten wurde geschlossen, dass einige von ihnen chemische Verbindungen seien. Um zu erfahren, ob diese aus den geschmolzenen Metallen auskrystallisiren würden, wurden die folgenden Experimente gemacht.

Die Metalle wurden in den angemessenen Verhältnissen abgewogen und in einem Tiegel über einer vierfachen Bunsen'schen Lampe zusammen geschmolzen, während eine Gasflamme von oben auf die Oberfläche spielte, um die Oxydation des Zinns zu verhindern. Wenn geschmolzen, wurde die untere Lampe, aber nicht die obere Flamme, weggenommen und die Legirung abkühlen gelassen, bis die Oberfläche fest zu werden begann, worauf die flüssige Legirung von den Krystallen abgegossen wurde. Natürlich wurden die Metalle allemal gut umgerührt und mehrmals umgeschmolzen, ehe für die Analyse krystallisirt wurde.

Als die Metalle in den Verhältnissen zusammen geschmolzen wurden, um $AuSn_2$ (= 62,9 p.C. Au) und $AuSn_3$ (= 53,1 p.C. Au) zu bilden, konnten in beiden Fällen keine Krystalle erhalten werden. Wenn jedoch mehr Zinn zugesetzt wurde, so dass sich die Legirung $AuSn_4$ (= 45,9 p.C. Au) bildete, so fand eine Trennung in eine unkrystallinische Masse mit einem glasigen Bruche und in eine sehr krystallinische statt: diese können durch Schmelzen leicht von einander getrennt werden, denn die erstere hat einen viel höheren Schmelzpunkt als die zweite. Die Le-

---

*) *Philos. Trans. 1860. p. 170.*

girung mit 43,5 p.C. Gold verhielt sich ebenso. Die Analysen der verschiedenen Theile dieser Legirungen sind in der folgenden Tabelle gegeben. Das Gold wurde bestimmt durch Auflösen der Legirung in Königswasser und Niederschlagen des Goldes aus der stark salzsauren Lösung mit schwefligsaurem Natron.

Zusammensetzung der Legirung.	Analyse des unkrystallinischen Theils, in Procenten von Gold.			Analyse der Krystalle.		
	1 *)	2 *)	3 *)	1. Kryst.	2. Kryst.	3. Kryst.
45,9 Au 54,1 Sn	47,7	48,3	49,0	43,3	43,3	42,5
				1. Kryst.	4. Kryst.	Rückst.
43,5 Au 56,5 Sn	47,0	—	—	43,3	43,1	41,5

Im ersten Experiment wurden gegen 300 Grm. der Legirung angewendet, wovon der unkrystallinische Theil gegen 150 Grm. wog; im zweiten Falle betrug der unkrystallinische Theil gegen 50 Grm. von 250 Grm. der Legirung.

Bei Zusatz von mehr Zinn fand nicht wieder eine solche Trennung in zwei Massen statt. Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Experimente mit den anderen Legirungen.

Zusammensetzung der Legirung.	Procente von Gold in d. 1. Krystallisation.	Procente von Gold in der	Procente von Gold im Rückstand.
41,8 Au 58,2 Sn	43,6	2. Kryst. 43,6	40,8
40,5 Au 59,5 Sn	42,9	6. Kryst. 38,7	
37,5 Au 62,5 Sn	39,7	4. Kryst. 37,6	32,9
35,0 Au 65,0 Sn	37,5	4. Kryst. 32,6	30,6

*) Diess wurde, um den krystallisirbaren Theil der Legirung vollständiger zu trennen, wiederholt umgeschmolzen; und sobald ein Theil fest geworden war, wurde der Rest abgegossen. Das was zuerst erstarrte, wurde analysirt.

Zusammensetzung der Legirung.	Procente von Gold in d. 1. Krystallisation.	Procente von Gold in der	Procente von Gold im Rückstand.
32,5 Au 67,5 Sn	36,8	4. Kryst. 35,2	28,7
30,0 Au 70,0 Sn	33,8	6. Kryst. 31,5	25,3
25,0 Au 75,0 Sn	27,4		20,1

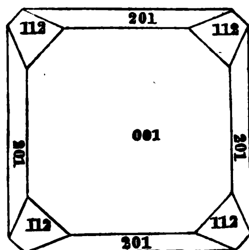
Das Gewicht der Legirungen betrug gewöhnlich gegen 260 Grm., und das jeder Krystallisation durchschnittlich 40 Grm. In der letzten Legirung konnten Krystalle, die sich zur Analyse eigneten, nur in der ersten Krystallisation erhalten werden: der Rückstand jedoch, gewissermassen die Mutterlauge, wurde vier Mal umkrystallisirt, ehe er analysirt wurde.

Wir verdanken der Freundlichkeit des Herrn Prof. Miller in Cambridge die folgenden Bestimmungen der krystallinischen Form der obigen Legirungen.

Beschreibung der Krystalle von Gold und Zinn.

Pyramidal: 001, 101 = 50° 2,7′.

Beobachtete Formen: 001, 102, 104, 304, 201, 112, 114, mit sehr undeutlichen Spuren der Formen: 502, 401, 203.



Die am häufigsten vorkommende Combination war: 001, 201, 112.

Die Winkel zwischen Normalen auf die Flächen sind nach dem Mittel der besten Beobachtungen:

001, 104 = 16° 37′.	001, 401 = 78° 10′.
001, 102 = 30° 50′.	001, 114 = 22° 53′.
001, 203 = 38° 31′.	001, 112 = 40° 10′.
001, 304 = 41° 50′.	201, 021 = 81° 45′.
001, 201 = 67° 16′.	112, 112 = 54° 16′.
001, 502 = 71° 28′.	201, 112 = 44° 17′.

Die Flächen der Form 001 sind gross und glänzend, die aller übrigen Formen äusserst schmal und gewöhnlich uneben.

Spaltung nach 001 sehr vollkommen.

Andere Formen als die eben beschriebenen wurden in keiner der dargestellten Legirungen beobachtet.

Die grössten und schönsten Krystalle wurden erhalten von den Legirungen, die ungefähr 41 p.C. Gold enthielten. Die Tafeln waren mitunter, wenn sie von 300 Grm. krystallisirt wurden, gegen 30 Mm. lang und 15 Mm. breit, d. i. die Höhe und Breite der Masse im Tiegel. Sie waren gewöhnlich bronzefarbig, in Folge einer geringen Oxydation des Zinns: ihre wahre Farbe war die des Zinns. Alle diese Legirungen schreien wie das Zinn, wenn sie mit der Zange zertheilt werden, und sie sind alle äusserst spröde.

Aus den obigen Experimenten ist nun ersichtlich, 1) dass die wohl ausgebildeten Krystalle nicht auf ein bestimmtes Verhältniss der Bestandtheile der Legirung beschränkt sind, sondern dass sie allen Proportionen zwischen der von 43 p.C. und der von 27,4 p.C. Gold gemein sind; 2) dass die Krystalle und der Rückstand nie dieselbe Zusammensetzung haben. Diese Thatsachen stimmen mit den von Cooke*) in seiner Untersuchung über Zinn-Antimon-Legirungen gefundenen überein: er beobachtete, dass Zink und Antimon sich verbinden und bestimmte krystallinische Formen hervorbringen können in anderen Verhältnissen als denen ihrer chemischen Aequivalente.

---

*) Sillimann's Americ. Journ. (2.) Vol. XX, p. 222 u. d. Journ. LXIV, 90.

XXXIX.
Ueber die Blei-Zink- und Wismuth-Zink-Legirungen.

Von

A. Matthiessen, F. R. S., und **M. von Bose.**

Der Umstand, dass Blei und Zink, und Wismuth und Zink nicht in jedem Verhältnisse Legirungen bilden, ist bekannt genug, aber wir glauben, es sind keine Bestimmungen gemacht worden, in wie weit sich diese Metalle mit einander verbinden.

Die folgenden Versuche wurden gemacht, um quantitativ zu bestimmen, wie viel Zink sich in Blei und Wismuth, und auf der anderen Seite wie viel Blei und Wismuth sich in Zink auflösen kann.

Die Metalle*) wurden in einem hessischen Tiegel über einer vierfachen Bunsen'schen Lampe geschmolzen, mit dem Stiel einer Thonpfeife eine Viertelstunde lang umgerührt und dann ruhig im geschmolzenen Zustande eine halbe Stunde stehen gelassen: während der ganzen Zeit brannte eine Gasflamme auf der Oberfläche der geschmolzenen Metalle. Sie wurden darauf in eine poröse Thonzelle gegossen, welche vorher in einem grösseren mit Sand gefüllten Tiegel rothglühend gemacht worden war. Es dauerte gewöhnlich gegen zwei Stunden, ehe die Metalle fest wurden: in einigen Fällen wurde der Tiegel mit der Zelle in einen Ofen bei schwachem Feuer gesetzt, um ihn langsamer zu kühlen; aber die Trennung schien dabei nicht vollkommener zu sein, als wenn in der gewöhnlichen Weise gekühlt wurde. Wenn kalt, wurde die Zelle zerbrochen und der obere Theil der Legirung vom unteren durch einen Schlag mit dem Hammer getrennt.

Das Gewicht jedes Gusses war ungefähr 300 Grm., seine Höhe gegen 100 Mm. und sein Durchmesser gegen 25 Mm.

*) Gereinigt wie beschrieben in *Philos. Trans. 1860. p. 177.*

Blei-Zink-Legirungen.

Zinkende. — Gegen 12 Grm. wurden von der Mitte des Zinkendes, mit Vermeidung der Aussenseite, genommen. Der grösste Theil des Zinks wurde durch verdünnte Salzsäure entfernt, das Uebrige in Salpetersäure gelöst und durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen; das gewaschene Schwefelmetall wurde durch rauchende Salpetersäure oxydirt und das Blei als schwefelsaures Salz gewogen. Oder, statt mit Schwefelwasserstoff zu fällen, wurden die salpetersauren Salze durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen und das Blei als Oxyd gewogen.

Bleiende. — 8 Grm. wurden in Salpetersäure gelöst, durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, das Filtrat fast zur Trockniss verdampft und wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt; das Zink wurde durch kohlensaures Natron niedergeschlagen und dann als Oxyd gewogen.

Analysen der Blei-Zink-Legirungen.

	Zur Analyse genommen.	Gefunden.	Procente.
	50 p.C. Pb und 50 p.C. Zn.		
Bleiende	8,000 Grm.	0,162 ZnO.	1,62 Zn.
Zinkende	12,450 „	0,164 PbO.	1,22 Pb.
	66,6 p.C. Pb und 33,3 p.C. Zn.		
Bleiende	8,000 „	0,162 ZnO.	1,62 Zn.
Zinkende	12,55 „	0,162 PbO.	1,20 Pb.
	4 p.C. Pb und 96 p.C. Zn.		
Oberes Ende	14,170 „	0,247 $PbO.SO_3$.	1,20 Pb.
Unteres Ende	19,850 „	0,340 „	1,17 „
	96 p.C. Pb und 4 p.C. Zn.		
Oberes Ende	8,000 „	0,163 ZnO.	1,63 Zn.
Unteres Ende	8,000 „	0,179 „	1,79 „

Wismuth-Zink-Legirungen.

Wismuthende. — Gegen 3 Grm. wurden in Salpetersäure gelöst, mit Zusatz von Salzsäure eingedampft, um die Salpetersäure zu zerstören, durch Schwefelwasserstoff

niedergeschlagen, fast zur Trockne eingedampft und wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt; das Zink wurde endlich durch kohlensaures Natron niedergeschlagen und als Oxyd gewogen. Die mit einem * bezeichneten Analysen wurden in der folgenden Weise gemacht: die Legirung wurde in Salpetersäure gelöst, mit Wasser verdünnt und das Wismuth durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak niederschlagen. Das Wismuth wurde abfiltrirt und mit einer Mischung von 10 Th. Wasser, 2 Th. Ammoniak und 1 Th. kohlensauren Ammoniaks gewaschen. Das Filtrat wurde mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron versetzt und auf dem Wasserbade in einer Platinschale eingedampft; wenn trocken, wurde es mit Wasser befeuchtet und wieder zur Trockne eingedampft, um die letzten Spuren von Ammoniaksalzen zu vertreiben. Die trockne Masse wurde dann in ein Becherglas gespült, schwach sauer gemacht, gekocht und im Kochen durch kohlensaures Natron gefällt; das Zink wurde als Oxyd gewogen.

Zinkende. — Gegen 12 Grm. wurden genommen, das Zink zum Theil durch verdünnte Salzsäure entfernt, der Rest in Salpetersäure gelöst und durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen: das Wismuth wurde als Oxyd gewogen.

Analyse der Wismuth-Zink-Legirungen.

	Genommen.	Gefunden.	Procente.
	50 p.C. Bi und 50 p.C. Zn.		
Zinkende	15,520 Grm.	0,420 BiO_3.	2,42 Bi.
Zinkende	13,990 „	0,386 „	2,48 „
Wismuthende	8,000 „	1,385 ZnO.	13,85 Zn.
	50 p.C. Bi und 50 p.C. Zn.		
Zinkende	14,2042 „	0,3784 BiO_3.	2,39 Bi.
*Wismuthende	3,5060 „	0,3795 ZnO.	8,65 Zn.
	80 p.C. Bi und 20 p.C. Zn.		
Oberes Ende	2,990 „	0,525 ZnO.	14,0 Zn.
*Oberes Ende	3,0096 „	0,5295 „	14,1 „
Unteres Ende	3,694 „	0,597 „	12,93 „
*Unteres Ende	2,9758 „	0,4885 „	13,1 „

	Genommen.	Gefunden.	Procente.
	80 p.C. Bi und 20 p.C. Zn.		
*Oberes Ende	2,5542 Grm.	0,5208 ZnO.	16,3 Zn.
*Unteres Ende	2,5356 „	0,4206 „	13,3 „
	80 p.C. Bi und 20 p.C. Zn.		
*Oberes Ende	2,5778 „	0,4548 ZnO.	14,1 Zn.
*Unteres Ende	2,5757 „	0,2830 „	8,8 „
	5 p.C. Bi und 95 p.C. Zn.		
Oberes Ende	13,230 „	0,351 BiO_3.	2,38 Bi.
Unteres Ende	16,050 „	0,430 „	2,40 „

Aus den gegebenen Analysen geht hervor, dass unter den oben beschriebenen Verhältnissen, Blei nur 1,6 p.C. Zink, und Zink 1,2 p.C. Blei auflöst; dass ferner Zink nur auflöst 2,4 p.C. Wismuth und Wismuth 8,6—14,3 p.C. Zink.

Wenn wir nun gleiche Theile Blei und Zink nehmen, sie zusammenschmelzen, gut umrühren und die Legirung schnell abkühlen, so können wir die erhaltene Legirung als eine mechanische Mischung von Lösungen von 1,2 p.C. Blei in Zink und 1,6 p.C. Zink in Blei betrachten. Und dasselbe kann gesagt werden von den Wismuth-Zink-Legirungen, wenn man sie zusammenschmilzt in grösseren Proportionen als die, in denen sich diese Metalle in einander auflösen.

XL

Notiz über Ammoniakgehalt des destillirten Wassers und Eisenoxyd in Statu nascenti.

Von

Dr. L. C. Le Voir.

Eisen in Holz oder in Geweben rostend übt einen zerstörenden Einfluss darauf aus.

Kuhlmann schrieb diess 1859 der Uebertragung des Sauerstoffs durch das Eisenoxydul zu, ausser dieser Ur-

sache bemerkte ich noch eine andere, dass in Statu nascenti Eisenoxyd das Vermögen hat, Alkalien aus ihren Salzen frei zu machen.

Gusseisen an Messing gelöthet und in Kochsalzlösung rostend giebt Krystalle von kohlensaurem Natron auf der Oberfläche des Messings.

Ist in der Kochsalzlösung zugleich Salmiak zugegen, so bemerkt man starke Ammoniakentwickelung. Mit einem Daniell'schen Element, Eisen als Anode und Kupfer als Kathode in Kochsalzlösung, mit oder ohne Salmiak, bemerkt man dieselbe Erscheinung. Das Eisenoxyduloxyd hat demnach im Statu nascenti das Vermögen, Natron und Ammoniak aus ihren Verbindungen auszutreiben. Zink, welches sich in Ammoniaksalz enthaltendem Wasser oxydirt giebt ebenfalls Ammoniakentwickelung.

Vielleicht kann diese Eigenschaft in der qualitativen Analyse zur Entdeckung sehr kleiner Mengen von Ammoniak mit Vortheil benutzt werden.

Eisenfeile in Wasser rostend giebt bekanntlich bisweilen an einem darüber gehängten rothen Lakmuspapierstreifchen alkalische Reaction.

Die Gegenwart von Ammoniaksalzen im Wasser bedingt diese Erscheinung, denn destillirtes Wasser nochmals mit wenig Schwefelsäure destillirt, giebt ein nicht saures aber dennoch Schwefelsäure haltendes Destillat. Dieses Destillat mit in Leuchtgas ausgeglühter Eisenfeile rostend giebt alkalische Reaction. Dasselbe Wasser, nachdem die Eisenfeile lange gerostet hat, abermals mit in Leuchtgas ausgeglühter Eisenfeile einige Tage rostend, giebt keine alkalische Reaction. Der Ammoniakgehalt der mit Wasserdämpfen übergegangenen Ammoniaksalze wurde demnach von dem sich bildenden Eisenoxyde ausgetrieben.

Das starke Haften des Eisenoxyds an Glas, welches durch Rosten der Eisenfeile gebildet worden ist, kann auch durch die ätzende Wirkung der daraus frei gemachten Alkalien verursacht sein. An den Schraubendampfschiffen will man bemerkt haben, dass das Kupfer der Belegung (*Yellow Metal*) unter Meerwasser bald zerstört wird, wenn man eine eiserne Schraube hat. Die eiserne Schraube

selbst oxydirt und bekleidet sich stark, darum hat man jetzt messingene Schrauben angewendet. Auch Nägel davon werden an Seeschiffen stets benutzt. Beim Rosten von Eisen in Meerwasser ist vielleicht die stetige Natron-(Ammmoniak-?) Entwickelung an der Oberfläche des damit metallisch verbundenen Messings Ursache der Zerstörung, ungeachtet der starken Bewegung des Meerwassers.

Leiden, November 1861.

XLI.

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Bonn.

1) Ueber das Stibmethyl und seine Verbindungen.

Von

Prof. H. Landolt.

Vor längerer Zeit, nachdem Löwig und Schweizer durch Einwirkung von Jodäthyl auf Antimonkalium das Stibäthyl dargestellt hatten, versuchte ich auf analoge Weise eine Verbindung des Antimons mit Methyl zu erhalten*). Das Radical Stibtrimethyl, welches hierbei resultirte, zeichnete sich besonders dadurch aus, dass es mit Jodmethyl sogleich eine krystallisirbare Verbindung einging. Diese Substanz war der Ausgangspunkt zur Darstellung einer Reihe von Körpern, welche alle die Atomgruppe $Sb(C_2H_3)_4$ als gemeinsames Radical enthielten und als Stibmethyliumverbindungen bezeichnet wurden. Die Untersuchung erstreckte sich damals nur auf diese letzteren Körper, von dem Stibtrimethyl oder Stibmethyl wurde blos festgestellt, dass dasselbe sich mit 2 At. Cl, Br etc. verbindet und demnach vollkommen analog dem Stibäthyl

*) Dies. Journ. LII, 385 u, LVII, 129.

verhält*). In Folgendem ergänze ich die bis dahin noch unvollständig gebliebenen Angaben über dieses Radical und seine Verbindungen.

Man erhält Stibmethyl leicht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf eine Legirung von 4 Th. Antimon und 1 Th. Natrium, welche zuvor fein gepulvert und mit dem gleichen Volum Quarzsand vermischt in kleine Kolben gebracht wird. Beim Erwärmen verflüchtigt sich zuerst überschüssiges Jodmethyl und hierauf Stibmethyl als farblose Flüssigkeit, jedoch gelingt es nicht, die beiden Verbindungen durch Auffangen in zwei gesonderten Vorlagen zu trennen, in der Art, wie diess von Löwig und Schweizer bei der Darstellung des Stibäthyls geschah. Mit dem Stibmethyl geht nämlich zugleich auch immer Jodmethyl über, beide vereinigen sich in der Vorlage nach kurzer Zeit und bilden eine erstarrte Masse von Stibmethyliumjodid ($Sb(C_2H_3)_4J$). Es ist am zweckmässigsten, zuerst sämmtliches Stibmethyl in diese Verbindung überzuführen, da es aus derselben leicht vollkommen rein wieder abgeschieden werden kann. Man verbindet die Kolben nach einander vermittelst einer niedersteigenden Destillationsröhre mit einer dreihalsigen Flasche, welche zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, und durch die ein Strom von Kohlensäure geleitet wird. Das Gemenge von Stibmethyl und Jodmethyl, welches beim Erwärmen der Kolben nach und nach am Boden der Flasche sich ansammelt, verwandelt sich bald in eine feste Masse, die durch Schütteln in dem überstehenden Wasser gelöst werden kann. Hierbei muss sich noch überschüssiges Jodmethyl abscheiden. Aus dem Stibmethyliumjodid, welches man durch Abdampfen der wässrigen Lösung gewinnt*), lässt

---

*) Das Stibmethyl ist inzwischen auch von Buckton (*Chem. Soc. Quart. Journ. XIII, 115*, Jahresber. für 1860. 374) dargestellt worden.

**) Aus einer grösseren Quantität Stibmethyliumjodidlösung, welche auf die obige Weise dargestellt worden war, schieden sich beim Verdunsten prachtvoll ausgebildete sechsseitige Tafeln, sowie Säulen von ungefähr 1½ Zoll Länge ab. Dr. vom Rath hat die Substanz krystallographisch bestimmt und seine Messungen in Pogg. Ann. CX, 115 mitgetheilt.

sich beim Erhitzen mit feingepulvertem Antimonkalium reines Stibmethyl gewinnen. Man vermischt das im Wasserbade scharf getrocknete Salz mit mindestens der gleichen Gewichtsmenge der oben angegebenen Legirung und nimmt die Destillation aus kleinen Kölbchen vor. Dieselben werden nach einander mit einer niedersteigenden Röhre verbunden, welche in den Tubulus einer kleinen als Vorlage dienenden Retorte führt, durch die gleichzeitig ein Strom trockner Kohlensäure geleitet wird. In die Retorte hat man vorher etwas feingepulvertes Antimonkalium gebracht. Das aufgesammelte Stibmethyl wird schliesslich in passende mit Kohlensäure gefüllte Vorlagen abdestillirt.

Auf diese Weise dargestelltes Stibtrimethyl gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,562 Grm. Substanz gaben 0,444 Grm. Kohlensäure und 0,2785 Grm. Wässer.

II. 0,8985 Grm. Substanz lieferten 0,714 Grm. Kohlensäure und 0,4716 Grm. Wasser.

		Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
C_6	36	21,78	21,55	21,67
H_9	9	5,44	5,50	5,83
Sb	120,3	72,78		
	165,3	100,00		

Das reine Stibmethyl bildet eine wasserhelle leicht bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem zwiebelartigen Geruch. Das spec. Gew. desselben beträgt 1,523 bei 15°. Bei der Destillation einer grösseren Menge Substanz ergab sich ein vollkommen constanter Siedepunkt von 8,06° (corrigirt) bei 760 Mm. Bar. In Wasser ist das Stibmethyl sehr wenig löslich, ebenso wird es nur in kleiner Menge von wässrigem Alkohol aufgenommen, dagegen lässt es sich leicht mit absolutem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff vermischen. Wie alle metallhaltigen Radicale ist dasselbe äusserst leicht oxydirbar. Kleine Mengen der Luft ausgesetzt entzünden sich nicht, indem zu rasche Verflüchtigung stattfindet, ebenso findet auch kein Rauchen statt. Bei grösseren Quantitäten, oder wenn man die Tropfen auf eine erhitzte Fläche fallen lässt, tritt jedoch

immer Entflammung unter vorheriger Entwickelung von Rauch ein. Wasserstoffgas, in welchem man etwas Stibmethyl verdunsten lässt, erlangt Selbstentzündlichkeit. Mit Chlor und Brom vereinigt sich das Radical ebenfalls unter Feuererscheinung.

Eine alkoholische Lösung von Stibmethyl scheidet aus Goldchlorid, Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silber die Metalle ab.

In Bezug auf seine Verbindungsverhältnisse schliesst sich das Stibmethyl vollkommen dem Stibäthyl an. Es stellt wie dieses ein zweiatomiges Radical dar und vereinigt sich direct mit O_2, S_2, Cl_2 etc. Die Verbindungen zeigen im Allgemeinen übereinstimmende Eigenschaften mit den entsprechenden Stibäthylkörpern. Bemerkenswerthe Unterschiede zeigen blos die Chlor- und Bromverbindungen, die bei Stibmethyl feste Substanzen darstellen, während sie bei Stibäthyl flüssig sind.

Die Stibmethylverbindungen zeigen alle einen bitteren Geschmack. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzen sie sich sämmtlich unter Entwickelung weisser antimonhaltiger Dämpfe, die sich an der Luft meist von selbst entzünden.

Oxyd, $Sb(C_2H_3)_3O_2$. Durch langsame Oxydation des Stibmethyls an der Luft lässt sich, wie später näher angegeben, die Verbindung nicht rein erhalten. Zu ihrer Darstellung wird am besten das schwefelsaure Salz angewandt. Man zersetzt eine wässrige Lösung desselben mit Barytwasser, fällt den Ueberschuss von Baryt durch Einleiten von Kohlensäure aus, dampft nach dem Abfiltriren auf dem Wasserbade ab und zieht den Rückstand mit Weingeist aus. Nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibt kohlensäurefreies Oxyd als eine strahlig krystallinische durchscheinende Masse, die sich klebrig anfühlt und einen stark bitteren Geschmack besitzt. In Wasser und Alkohol ist dieselbe leicht löslich, dagegen unlöslich in Aether.

Die kalte wässrige Lösung des Oxyds giebt, auch wenn dieselbe ganz verdünnt ist, mit Chlorwasserstoffsäure sogleich einen voluminösen, weissen, krystallinischen Nie-

derschlag von Stibmethylchlorid, $Sb(C_2H_3)_3Cl_2$. Ebenso wird durch Zusatz von Brom- oder Jodwasserstoffsäure das entsprechende Bromid und Jodid gebildet. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas entsteht Stibmethylsulfid, $Sb(C_2H_3)_3S_2$; dabei findet, wenn das Oxyd rein ist, keine Trübung der Flüssigkeit statt.

Das Stibmethyloxyd giebt in wässriger Lösung mit essigsaurem Blei einen weissen, mit schwefelsaurem Kupfer einen blaugrünen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelben, beim Erhitzen grün werdenden Niederschlag. Quecksilberchlorid, Platinchlorid und salpetersaures Silber erzeugen keine Fällungen, mit letzterem findet beim Erwärmen Schwärzung statt. Die Lösung des Oxyds hat die Eigenschaft frisch gefälltes Silberoxyd in nicht unbedeutender Menge aufzunehmen, und damit eine braun gefärbte Flüssigkeit zu geben, welche stark alkalisch reagirt. Wenn man daher Stibmethyloxyd durch Zersetzung einer der Haloidverbindungen des Radicals mit Silberoxyd darstellen will, so muss ein Ueberschuss dieses letzteren vermieden werden.

Bei der langsamen Oxydation des Stibmethyls an der Luft entsteht kein reines Oxyd, es findet zugleich eine Zersetzung statt. Lässt man eine ätherische Lösung des Radicals allmählich verdunsten, so scheiden sich bald dicke Flocken von in Aether löslichem Stibmethyloxyd aus, der zwiebelartige Geruch verschwindet, und zugleich nimmt die Flüssigkeit eine stark saure Reaction an. Schliesslich bleibt eine durchsichtige klebrige Masse zurück, welche sich in Wasser leicht löst. Dieselbe ist ein Gemenge zweier verschiedener Verbindungen. Der Hauptbestandtheil ist Stibtrimethyloxyd, indem die wässrige Flüssigkeit mit Salzsäure einen starken Niederschlag des entsprechenden Chlorids giebt; daneben findet sich noch ein anderes Oxyd, welches das bis dahin noch unbekannnte Radical Stibdimethyl enthält. Leitet man in die wässrige Lösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so entsteht ein starker gelber Niederschlag von der Farbe des Schwefelcadmiums, welcher die Schwefelverbindung von Stibdime-

thyl darstellt*). Die davon abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten krystallinische Schuppen von Stibtrimethylsulfid.

Sulfid, $Sb(C_2H_3)_3S_2$, kann direct durch Erwärmen einer ätherischen Lösung des Radicals mit Schwefel, oder durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine verdünnte wässrige Lösung des Oxyds erhalten werden. Beim Verdampfen hinterbleiben kleine glänzende Schuppen, die in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser schwerer

*) Diese intensiv gelbe Verbindung ist unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Von Schwefelammonium wird dieselbe leicht aufgenommen und durch Zusatz von Säuren wieder ausgefällt. Beim Erwärmen im Röhrchen schmilzt die Substanz noch unter 100° zu einer dunkelgelben nachher schwarzen Masse, und giebt bei stärkerem Erhitzen Dämpfe, die sich freiwillig entzünden.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Salpetersäure bis zur vollständigen Oxydation des Schwefels erhitzt, das ausgeschiedene Antimonsäurehydrat durch Zusatz von Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das gefällte Schwefelantimon verwandelt man in antimonsaures Antimonoxyd. Im Filtrate wurde die Schwefelsäure bestimmt.

I. 0,3065 Grm. Substanz gaben 0,236 Grm. Sb_2O_8 und 0,554 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,1417 Grm. Substanz gaben beim Abdampfen mit Salpetersäure und Glühen 0,108 Grm. Sb_2O_8.

III. 0,2760 Grm. Substanz gaben 0,5026 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen führen auf folgende Zusammensetzung:

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
Sb	120,3	60,66	60,81	60,89	
$(C_2H_3)_2$	30	15,13			
S_3	48	24,21	24,80	—	24,98
	198,3	100,00			

Formel: $Sb(C_2H_3)_2S_3$.

Bei der Eiwirkung des Sauerstoffs auf das Stibtrimethyl entsteht muthmaasslich das Oxyd $Sb(C_2H_3)_2O_3$, welches bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in die obige Schwefelverbindung übergeht. Was für andere Producte bei diesem Uebergang des Stibtrimethyls in Stibdimethyl noch gebildet werden, lässt sich vorläufig nicht angeben. Löwig und Schweizer beobachteten bei der Oxydation des Stibäthyls an der Luft ebenfalls die Bildung eines Körpers, welcher nicht zu den Stibtriäthylverbindungen gehört.

löslich sind und einen mercaptanähnlichen Geruch besitzen. Beim Erhitzen hinterlässt die Verbindung rothes Schwefelantimon. Die wässrige Lösung fällt aus Metallsalzen Schwefelmetalle.

0,4005 Grm. Substanz gaben 0,470 Grm. schwefelsauren Baryt = 16,15 p.C. Schwefel.

Die Formel verlangt 16,22 „ „

Chlorid, $Sb(C_2H_3)_3Cl_2$. Reines Stibmethyl entzündet sich in Chlorgas. Wird dasselbe mit Schwefelkohlenstoff vermischt und Chlor eingeleitet, so scheidet sich die Verbindung als weisser Körper ab, der sich auch bei längerer Einwirkung von Chlorgas nicht weiter verändert*). Man erhält dieselbe ferner als voluminösen krystallinischen Niederschlag, wenn zu der Lösung des Oxyds oder einer anderen löslichen Stibmethylverbindung Salzsäure hinzugefügt wird. Freies Stibmethyl zersetzt wässrige Salzsäure unter gewöhnlichem Drucke nicht, wie diess bei Stibäthyl der Fall ist, wohl aber beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr.

Das Stibmethylchlorid ist geruchlos, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht dagegen in kochendem; beim Abkühlen sondert es sich in kleinen säulenförmigen Krystallen ab. Von heissem Alkohol wird die Verbindung ebenfalls gelöst, und durch Verdunsten in sehr feinen Nadeln erhalten. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus derselben sogleich Chlorwasserstoffgas.

Die aus wässriger Lösung erhaltenen Krystalle gehören nach den gefälligen Bestimmungen des Herrn Dr. vom Rath zum hexagonalen System, sie sind Combinationen eines Dihexaëders mit dem ersten sechsseitigen Prisma $(a : a : \infty a \overset{c}{)} + (a : a : \infty a \overset{\infty c}{)}$. Es wurde gemessen die Neigung der Dihexaëderfläche zur Prismenfläche = 144° 25′, woraus sich die Seitenkante des Dihexaëders = 108° 50′ und die Endkante = 132° 0′ ergiebt, was mit der Mes-

*) Man kann demnach auf diesem Wege nicht, wie vermuthet werden konnte, Verbindungen des Antimons mit weniger als 3 At. Methyl erhalten. Es entweicht kein Chlormethyl.

sung = 132° 5′ gut stimmt. Es verhält sich die Nebenaxe zur Hauptaxe = 1 : 1,2102.

I. 0,789 Grm. Substanz durch Einwirkung von Chlor auf Stibmethyl erhalten gaben 0,935 Grm. Chlorsilber und 0,0116 Grm. metallisches Silber = 29,77 p.C. Chlor.

II. 0,287 Grm. Substanz aus Stibmethyloxyd und Salzsäure bereitet gaben 0,337 Grm. Chlorsilber und 0,0045 Grm. metallisches Silber = 29,57 „ „

Die Formel $Sb(C_2H_3)_3Cl_2$ verlangt: 29,62 „ „

Bromid, $Sb(C_2H_3)_3Br_2$, scheidet sich beim Zufügen von Brom zu einer alkoholischen Stibmethyllösung als weisser krystallinischer Niederschlag aus. In kaltem Wasser und Alkohol ist die Verbindung schwer löslich, beim Erwärmen dagegen leicht. Die beim Abkühlen der wässrigen Lösung sich ausscheidenden Krystalle gehören zum hexagonalen System, sie stellen Combinationen des ersten sechsseitigen Primas mit dem Dihexaëder (Endkantenwinkel 132°) dar, und sind demnach isomorph mit den Stibmethylchloridkrystallen.

Beim Erwärmen zersetzt sich das Bromid zwischen 170 und 180° unter Bildung einer öligen stark riechenden Flüssigkeit.

0,376 Grm. Substanz gaben 0,430 Grm. Bromsilber und 0,002 Grm. metall. Silber = 49,06 p.C. Brom.

Die Formel erfordert: 49,19 „ „

Jodid, $Sb(C_2H_3)_3J_2$. Tropft man Stibmethyl auf festes Jod, so findet Entzündung statt. Beim Zusammenbringen der beiden Köper in alkoholischer Lösung tritt sogleich Entfärbung ein, und es scheidet sich ein voluminöses Haufwerk von feinen weissen Nadeln ab. Die Verbindung ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, von Aether wird sie nur in geringer Menge aufgenommen. Aus der alkoholischen Lösung sondert sich das Jodid beim Erkalten in langen dünnen Nadeln ab, aus der wässrigen wurden Krystalle erhalten, welche sechsseitige Prismen mit Gradendfläche darstellten. Die Krystalle werden nach und nach gelb und undurchsichtig.

I. 0,598 Grm. Substanz gaben 0,665 Grm. Jodsilber = 60,10 p.C. Jod.

II. 0,2215 Grm. Substanz lieferten 0,247 Grm. Jodsilber = 60,27 „ „

III. 0,435 Grm. Substanz gaben 0,481 Grm. Jodsilber und 0,0025 Grm. metallisches Silber = 60,41 „ „

Die Formel verlangt: 60,58 „ „

Wird Stibmethyljodid im Kohlensäurestrom nach und nach erhitzt, so beginnt dasselbe schon unter 100° sich gelb zu färben; bei 107° schmilzt es und verwandelt sich unter Aufblähen in eine feste orangerothe Masse, während zugleich gelbe, sehr unangenehm riechende Tropfen sich verflüchtigen, die an der Luft allmählich fest werden. Der orangerothe Körper ist sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol; es entsteht derselbe auch wenn eine alkoholische oder wässrige Lösung von Stibmethyljodid längere Zeit erwärmt wird. Die Analysen dieser Substanzen gaben keine übereinstimmende Zahlen.

Oxyhaloidverbindungen des Stibmethyls können nach dem von Strecker zur Gewinnung der entsprechenden Aethylkörper angegebenen Verfahren erhalten werden. Man theilt eine wässrige Lösung des Chlorids, Bromids etc. in zwei Hälften, führt die eine durch Behandlung mit Silberoxyd in Stibmethyloxyd über, setzt der filtrirten Flüssigkeit die andere Hälfte zu, und lässt bei gelinder Wärme verdunsten. Diese Verbindungen sind besonders durch ihr bedeutendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet; die Krystalle gehören sämmtlich zum regulären System.

Oxychlorid, $Sb(C_2H_3)_3O_2 + Sb(C_2H_3)_3Cl_2$, wurde in glasglänzenden regulären Oetaëdern erhalten. Die Krystalle sind hart, löslich in Wasser und Alkohol.

0,4805 Grm. Substanz gaben 0,307 Grm. Chlorsilber und 0,0144 Grm. metallisches Silber = 16,78 p.C. Chlor.

Die Formel fordert: 17,00 „ „

Oxybromid, $Sb(C_2H_3)_3O_2 + Sb(C_2H_3)_3Br_2$, bildet ebenfalls reguläre Oktaëder. Die Krystalle sind farblos und besitzen

stark glänzende Flächen. In Wasser leicht löslich, in kaltem Alkohol schwer.

0,163 Grm. Substanz gaben 0,114 Grm. Bromsilber und 0,003 Grm. metallisches Silber = 31,12 p.C. Brom.

Theoretische Menge = 31,58 „ „

Oxyjodid, $Sb(C_2H_3)_3O_2 + Sb(C_2H_3)_3J_2$. Grosse glasglänzende reguläre Oktaëder von citronengelber Farbe. Die wässrige Lösung zersetzt sich bei längerem Erwärmen und riecht dann stark nach Stibmethyl.

0,359 Grm. Substanz gaben 0,2725 Grm. Jodsilber und 0,002 Grm. metallisches Silber = 41,69 p.C. Jod.

Die Formel giebt: 42,29 „ „

Neutrales salpetersaures Salz = $\left.\begin{matrix}\overset{''}{Sb}(C_2H_3)_3\\ 2(NO_4)\end{matrix}\right\}O_4$. Stibmethyl löst sich in mässig verdünnter Salpetersäure unter Stickoxydentwickelung; zugleich finden partielle Entzündungen statt. Beim Erkalten sondern sich farblose Krystalle ab, die in Wasser leicht löslich sind, und durch Zusatz von Salpetersäure wieder aus der Lösung ausgeschieden werden können. Rein erhält man das Salz durch Zersetzung äquivalenter Mengen von Stibmethyljodid mit salpetersaurem Silber. Die Krystalle zeigen wawellitähnliche Formen. Beim Erhitzen auf Platinblech verpuffen dieselben lebhaft unter Zurücklassung von Antimonoxyd.

Zur Analyse wurden 0,923 Grm. Substanz durch Abdampfen mit überschüssigem Barytwasser zersetzt, das ausgeschiedene Stibmethyloxyd durch Alkohol ausgezogen, und die Menge des gebildeten salpetersauren Baryts durch Fällen mit Schwefelsäure bestimmt. Es resultirten 0,7503 Grm. schwefelsaurer Baryt entsprechend 9,75 p.C. Stickstoff.

Die Formel verlangt 9,68 p.C. Stickstoff.

Neutrales schwefelsaures Salz, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{Sb}(C_2H_3)_3\\ \overset{''}{S_2}O_4\end{matrix}\right\}O_4$, wurde durch Zersetzung äquivalenter Mengen des Jodids und schwefelsauren Silbers dargestellt. Nach dem Verdunsten blieb

eine weisse harte, undeutlich krystallisirte Salzkruste. In Wasser ist die Verbindung leicht löslich, schwerer in Alkohol. Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz unter Entwickelung sauer reagirender Dämpfe.

I. 0,2029 Grm. Substanz gaben 0,181 Grm. schwefelsauren Baryt = 12,24 p.C. Schwefel.

II. 0,288 Grm. Substanz gaben 0,2585 Grm. schwefelsauren Baryt = 12,31 „ „

Die Formel $SbC_6H_9S_2O_8$ fordert: 12,25 „ „

Schliesslich führe ich noch einige Versuche an, welche bezwecken sollten, Haloidverbindungen einatomiger Säureradicale an Stibtrimethyl zu binden, und zu denen die Leichtigkeit, mit welcher dieser letztere Körper mit Jodmethyl, Jodäthyl etc. sich vereinigt und damit Jodide ammoniumhaltiger Radicale erzeugt, Veranlassung gegeben hatte. Die Bemühungen, Verbindungen des Stibmethyls mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid darzustellen, haben indess zu keinem Resultate geführt. Ein Gemenge von Stibmethyl und Acetylchlorid wurde in ein vorher mit Kohlensäure gefülltes Rohr gebracht und nach dem Zuschmelzen 2 Tage lang im Wasserbade erhitzt. Die bräunlich gefärbte Flüssigkeit schied nach dem Erkalten eine verhältnissmässig geringe Menge säulenförmiger Krystalle ab; beim Oeffnen des Rohres zeigte sich Druck. Die Krystalle erwiesen sich bei der Analyse als Stibmethylchlorid (Chlorgehalt gefunden 29,5 p.C., nach der Formel $Sb(C_2H_3)_3Cl_2$ 29,6 p.C.) und zu ihrer Bildung hatte offenbar ein Gehalt des Acetylchlorids an Chlorwasserstoff Veranlassung gegeben. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wurde in ein zweites Rohr übergefüllt und aufs Neue einige Tage im Dampfkessel erhitzt. Es hatte sich eine braun gefärbte krystallinische Masse abgesondert, deren Menge jedoch zu einer näheren Untersuchung nicht hinreichte. In kochendem Alkohol war dieselbe leicht löslich, beim Verdunsten der Flüssigkeit trat jedoch schnell Zersetzung ein, wobei ein weisses Pulver sich abschied. Essigsäure liess sich in der zersetzten Lö-

sung sich nachweisen. Die im Rohr zurückgebliebene Flüssigkeit erwies sich als ein Gemenge von unverändertem Acetylchlorid und Stibmethyl. Ein zweiter Versuch gab die nämlichen Resultate, und bei einem dritten, bei welchem die Röhre auf 160° erhitzt wurde, trat Platzen derselben ein.

Als ein Gemenge von Stibmethyl und Benzoylchlorid im zugeschmolzenen Rohr einige Tage auf 100° erwärmt worden war, hatten sich farblose säulenförmige Krystalle abgeschieden. Dieselben waren in Wasser und Alkohol löslich; eine Chlorbestimmung gab 16,6 p.C. Chlor, und sie scheinen demnach Stibmethyloxychlorid (Chlorgehalt 17,0 p.C.) gewesen zu sein. Die neben den Krystallen übrig gebliebene Flüssigkeit enthielt unverändertes Stibmethyl und Benzoylchlorid.

---

2) Ueber die Titrirung des Eisens mittelst unterschwefligsaurem Natron.

Von

Demselben.

Unter den verschiedenen Methoden die zur volumetrischen Bestimmung des Eisens vorgeschlagen worden sind, befindet sich eine, welche auf die Reduction des Eisenchlorids durch unterschwefligsaures Natron gegründet ist. Dieselbe wurde von Scherer sowie von Mohr (Ann. der Chem. u. Pharm. CXIII, 257) in der Art ausgeführt, dass man zu dem Chlorid so lange eine titrirte Lösung des Natronsalzes hinzufügte, bis die beim Vermischen der beiden Flüssigkeiten entstehende, aber bald wieder verschwindende dunkelviolette Färbung nicht mehr von Neuem auftrat und die Eisenlösung vollkommen farblos geworden war. Mohr erhielt bei der Prüfung dieses Verfahrens sehr ungünstige Resultate, indem es sich zeigte, dass eine wesentliche Menge von unterschwefligsaurem Natron mehr verbraucht wird als zur Reduction des Eisenchlorids zu

Chlorür erforderlich ist, und es wurde aus diesem Grunde die Methode gänzlich verworfen.

Schon vor längerer Zeit wurden im hiesigen Laboratorium von Dr. F. Kremer eine Reihe von Versuchen über den nämlichen Gegenstand ausgeführt, welche ergaben, dass bei Anwendung geeigneter Vorsichtsmaassregeln sehr befriedigende Resultate erhalten werden können. H. Kremer hat dieselben als Gegenstand seiner Inauguraldissertation*) benutzt, aus welcher mehrere der nachstehend angegebenen Versuchsreihen entnommen sind.

Eine Hauptschwierigkeit, welche bei der Begründung dieser Methode zu überwinden war, bestand in der leichten Zersetzbarkeit des unterschwefligsauren Natrons durch die freie Salzsäure, die jede Eisenchloridlösung unvermeidlich enthält. Wird einer Lösung des genannten Salzes Chlorwasserstoffsäure zugefügt, so tritt bekanntlich schon bei gewöhnlicher Temperatur auch in stark verdünnten Flüssigkeiten bald Zersetzung unter Ausscheidung von Schwefel ein. Prüft man dagegen die Einwirkung von Essigsäure auf das Natronsalz, so findet man, dass dieses weit langsamer zerstört wird, dass bei stärkerer Verdünnung die Flüssigkeit sogar stundenlang vollkommen klar bleibt, und ganz das Nämliche zeigt sich, wenn man eine verdünnte Salzsäure mit essigsaurem Natron im Ueberschuss versetzt, also an die Stelle der freien Salzsäure freie Essigsäure substituirt.

Es wurde eine verdünnte Salzsäure und Essigsäure von äquivalenter Stärke hergestellt, und zwar enthielt die erstere in 100 C.C. 0,153 Grm. HCl, die zweite in demselben Volum 0,252 Grm. $C_4H_4O_4$. Von jeder wurden 150 C.C. in 5 Gläser vertheilt, mit 5 C.C. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron versetzt, und nach Verfluss nachstehend angegebener Zeiten mit Jodlösung auf bekannte Weise titrirt. Bei einer dritten Versuchsreihe fügte man zu 150 C.C. Salzsäure zuerst einen Ueberschuss

*) *De duabus novis rationibus, quibus titrando inveniatur, quantum ferri in qualibet mixtura insit. Bonnae 1860.*

von essigsaurem Natron hinzu. Die Temperatur der Flüssigkeiten betrug 15° C. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

5 C.C. unterschwefligsaures Natron erforderten ohne Zusatz von Säure 16,8 C.C. Jodlösung.

	Verbrauchte C.C. Jodlösung nach				
	¼	½	1	2	5 Stunden.
Salzsäure	17,4	17,5	18,2	18,6	18,2
Essigsäure	16,8	16,8	16,8	16,8	17,2
Salzsäure mit essigsaurem Natron	16,8	16,8	16,8	16,8	16,8

Man sieht aus der ersten Zahlenreihe, dass Chlorwasserstoffsäure auch bei starker Verdünnung bald zersetzend auf das Natronsalz einwirkt, und es war auch schon nach Verfluss von 10 Minuten eine schwache Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel zu bemerken. Die Menge Jod, welche von der Flüssigkeit aufgenommen wird, ist schon nach ¼ Stunde grösser als der angewandten Quantität unterschwefligsauren Natrons entspricht, und nimmt allmählich noch mehr zu. Es erklärt sich diess einfach daraus, dass 1 Aeq. unterschweflige Säure, die als Natronsalz ½ Aeq. Jod erfordert ($2NaO.S_2O_2 + J = NaJ + NaO.S_4O_5$) bei der Ausscheidung durch Salzsäure in 1 Aeq. S und 1 Aeq. SO_2 zerfällt, welch letztere 1 Aeq. Jod zur Oxydation bedarf. ($SO_2 + J + HO = SO_3 + HJ$). Nach Verfluss von 5 Stunden wurde die Menge der verbrauchten Jodlösung in Folge von Oxydation oder Verflüchtigung der schwefligen Säure wieder kleiner.

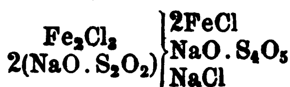
Bei den Proben mit Essigsäure zeigte die Flüssigkeit erst nach Verfluss von 3 Stunden eine leichte Trübung.

Aus den Zahlen der 3. Reihe geht endlich hervor, dass Salzsäure und essigsaures Natron auch in verdünnten Lösungen sich vollständig in Chlornatrium und freie Essigsäure umsetzen, und dem entsprechend auch keine Veränderung des unterschwefligsauren Natrons eintritt. Nach Ablauf von 5 Stunden war die Flüssigkeit noch vollkommen klar.

Gestützt auf diese Ergebnisse wurde nun folgende Reihe von Versuchen ausgeführt. Zu einem gemessenen

Volum einer Eisenchloridlösung, welche in 1 C.C. 0,006301 Grm. metallisches Eisen = 0,01828 Grm. Eisenchlorid enthielt, wurde so lange essigsaures Natron zugesetzt, bis die rothe Farbe des essigsauren Eisenoxyds erschien, und hierauf diese letztere durch tropfenweises Zufügen einer sehr verdünnten Salzsäure wieder zum Verschwinden gebracht. Nachdem die Flüssigkeit mit Wasser auf ein Volum von 150 bis 200 C.C. verdünnt worden war, setzte man mittelst einer Pipette eine überschüssige Menge unterschwefligsaurer Natronlösung (im Liter 20,956 Grm. Salz enthaltend) hinzu, worauf sofort die dunkelviolette Färbung eintrat. Nach Verfluss von 3 bis 8 Minuten, während dem die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb, war diese vollkommen klar geworden; Schwefelcyankalium zeigte kein Eisenchlorid mehr an. Es wurde nun Stärke zugesetzt und die Menge des überschüssig gebliebenen unterschwefligsauren Natrons durch Titrirung mit Jodlösung bestimmt. 10,6 C.C. der letzteren entsprachen 5 C.C. unterschwefligsaurem Natron *).

Diese Versuche ergaben, dass unter den angeführten Verhältnissen auf 1 Aeq. Eisenchlorid = 162,5 genau 2 Aeq. unterschwefligsaures Natron, $2(NaO.S_2O_2 + 5HO)$ = 248 zerstört werden, und dass ein Ueberschuss an letzterem Salz während der Dauer des Versuchs vollkommen unverändert bleibt. Der Zersetzungsvorgang ist bekanntlich durch das Schema



$$\left.\begin{matrix} Fe_2Cl_3 \\ 2(NaO.S_2O_2) \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 2FeCl \\ NaO.S_4O_5 \\ NaCl \end{matrix}$$

ausgedrückt.

	Eisenchlorid-lösung.	Unterschwefligsaure Natronlösung.	Jodlösung.	Zersetztes $NaO.S_2O_2 + 5HO$ auf 1 Aeq. Fe_2Cl_3.
I.	10 C.C.	15 C.C.	3,5 C.C.	248,6
II.	10 „	20 „	14,1 „	248,6
III.	10 „	15 „	3,6 „	247,8
IV.	15 „	25 „	10,6 „	248,3
V.	5 „	10 „	7,1 „	247,8

*) Das in der Flüssigkeit enthaltene Eisenchlorür hat auf die letztere Titrirung keinen Einfluss, da Jod auf dasselbe bekanntlich nicht im Geringsten oxydirend einwirkt.

Berechnet man umgekehrt aus der zersetzten Menge unterschwefligsauren Natrons die entsprechende Quantität Eisen, so ergeben sich folgende Zahlen:

	Eisen angewandt.	Eisen gefunden.		
I.	0,06301 Grm.	0,06317 Grm.	=	100,3 p.C.
II.	0,06301 „	0,06317 „	=	100,3 „
III.	0,06301 „	0,06294 „	=	99,9 „
IV.	0,09452 „	0,09464 „	=	100,1 „
V.	0,03151 „	0,03147 „	=	99,9 „

Die Zersetzung zwischen Eisenchlorid und unterschwefligsaurem Natron geht, wie bemerkt, schon bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen vor sich. Die Dauer der bräunlich-violetten Färbung richtet sich nach der Concentration der Flüssigkeiten, hauptsächlich aber nach dem Wärmegrade derselben, sie wird durch Erhöhung der Temperatur rasch verkürzt. So waren Eisenchloridlösungen, welche in 100 C.C. 0,025 Grm. Eisen enthielten, bei 15° C. nach Verfluss von 8 Minuten, bei 20° schon nach 2 Minuten farblos geworden. Es ist rathsam, eine Erwärmung über 25° zu vermeiden, da hierdurch die Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons durch die freie Salzsäure sehr begünstigt wird. Beträgt aber die Temperatur der Flüssigkeiten weniger als 15°, so tritt die Entfärbung sehr langsam ein, und man erwärmt in diesem Falle zweckmässig die Eisenchloridlösung vor dem Zufügen des unterschwefligsauren Natrons auf ungefähr 20°.

Es war zu untersuchen, ob, wenn man die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen lässt, dieselbe bei jeder Verdünnung der Eisenchloridlösung vollständig sich vollendet. Je 10 C.C. einer Eisenlösung, in welcher 0,05 Grm. metallisches Eisen enthalten waren, wurden mit Wasser auf bestimmte Volumina verdünnt und nach Zusatz von essigsaurem Natron in der vorhin angegebenen Weise titrirt. 31,2 C.C. Jodlösung entsprachen 15 C.C. unterschwefligsaurer Natronlösung von 20,0 Grm. Salz im Liter.

10 C.C. Eisenchlorid mit 15 C.C. unterschwefligsaures Natron	erforderten Jodlösung zum Zurücktitriren.	Eisen gefunden.	in Proc.
I. und 50 C.C. Wasser	8,1 C.C.	0,05012 Grm.	100,2
II. „ 50 „ „	8,1 „	0,05012 „	100,2
III. „ 100 „ „	8,1 „	0,05012 „	100,2
IV. „ 100 „ „	8,2 „	0,04995 „	99,9
V. „ 100 „ „	8,1 „	0,05012 „	100,2
VI. „ 200 „ „	8,2 „	0,04995 „	99,9
VII. „ 300 „ „	8,4 „	0,04954 „	99,1
VIII. „ 500 „ „	8,8 „	0,04864 „	97,3
IX. „ 700 „ „	8,8 „	0,04864 „	97,3

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei starken Verdünnungen der Zersetzungsprocess zwischen Eisenchlorid und unterschwefligsauren Natron nicht mehr vollständig von statten geht, und legt man den Versuch VII als den ersten ungünstigsten zu Grunde, so ergiebt sich, dass die Titrirung einen zu niedrigen Eisengehalt anzeigt, wenn in 1 C.C. der Chloridlösung weniger als 0,00016 Grm. metallisches Eisen enthalten sind.

Eine zweite von Herrn Sell angestellte Versuchsreihe führte zu dem nämlichen Resultate. Es wurde eine Eisenchloridlösung angewandt, welche in 10 C.C, 0,09664 Grm. Metall enthielt: Die Lösungen von Jod und Natronsalz waren dieselben wie bei den vorhergehenden Versuchen.

5 C.C. Eisenchlorid mit 15 C.C. unterschwefligsaurem Natron	erforderten Jodlösung zum Zurücktitriren.	Gefunden. Eisengeh. in Proc.
I. und 25 C.C. Wasser	9,0 C.C.	99,8
II. „ 50 „ „	9,0 „	99,8
III. „ 100 „ „	9,0 „	99,8
IV. „ 200 „ „	9,0 „	99,8
V. „ 400 „ „	9,2 „	98,8
VI. „ 450 „ „	9,5 „	97,5
VII. „ 500 „ „	10,0 „	95,2
VIII. „ 800 „ „	10,1 „	94,8

Das Minimum metallischen Eisens, welches hiernach in der zu titrirenden Eisenchloridlösung vorkommen darf, ergiebt sich aus dem Versuch V zu 0,00012 Grm. in 1 C.C.

Dieser Fehler, welcher bei zu grosser Verdünnung der Eisenchloridlösung eintritt, thut indess der Methode

durchaus keinen Eintrag, denn es lässt sich derselbe ohne Schwierigkeit vermeiden. Der Eisengehalt der zu analysirenden Substanzen ist ja meist annähernd bekannt, man kann demnach leicht der Lösung die erforderliche Concentration geben, und sollte man Flüssigkeiten von ganz unbekanntem Gehalt haben, so genügt eine vorläufige Titrirung, um zu wissen, ob es nöthig ist, dieselben zu den genaueren Versuchen einzudampfen oder nicht. Lösungen von dem angegebenen Minimalgehalt sind auch durch ihre beinahe gänzliche Farblosigkeit leicht zu erkennen. Das Eisenchlorid zu concentrirt, d. h. von mehr als 0,01 Grm. Eisengehalt in 1 C.C. anzuwenden, ist auch nicht rathsam, weil sonst die nach dem Zusatz des essigsauren Natrons frei gewordene Essigsäure nicht die nöthige Verdünnung erhält, bei der sie auf das unterschwefligsaure Natron keine Einwirkung mehr ausübt. Flüssigkeiten von 0,005 bis 0,00025 Grm. Eisengehalt in 1 C.C. gaben immer befriedigende Resultate.

Die Methode der Eisenbestimmung, welche sich aus den vorhergehenden Versuchen ergiebt, ist kurz recapitulirt folgende: Die zu prüfende Eisenverbindung wird in Salzsäure unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali oder Salpetersäure gelöst, wobei man durch längeres Erwärmen jede Spur von Chlor austreibt und zugleich die freie Säure möglichst entfernt. Nachdem man mit Wasser auf ein bestimmtes Volum (100 C.C.) verdünnt hat, wird von der Flüssigkeit eine Anzahl C.C. (10) mittelst einer Pipette abgemessen und in einem Becherglase so lange mit einer Lösung von essigsaurem Natron versetzt, bis die rothe Farbe des essigsauren Eisenoxyds anfängt zu erscheinen. Sollte die Eisenlösung sehr viel freie Säure enthalten, so wird dieselbe vorher mit etwas Ammoniak zum grössten Theil abgestumpft. Man fügt hierauf zu der Flüssigkeit so viel von einer sehr verdünnten Salzsäure tropfenweis hinzu, dass die rothe Farbe wieder verschwindet und die hellgelbe des Eisenchlorids hervortritt. Nun wird zweckmässig noch mit Wasser verdünnt, wobei man sich indess zu hüten hat, dass der Eisengehalt unter 0,016 in 100 C.C. sinkt, und nachher eine gemessene Menge einer unter-

schwefligsauren Natronlösung von genau bekanntem Gehalt zugesetzt. Sobald die eingetretene dunkle Färbung wieder verschwunden ist, prüft man durch Einwerfen eines Körnchens Schwefelcyankalium, ob sämmtliches Eisenchlorid sich reducirt hat, und fügt im Falle rothe Streifen in der Flüssigkeit entstehen, eine weitere Anzahl C.C. unterschwefligsaures Natron hinzu. Der Ueberschuss desselben wird schliesslich nach Zusatz von Stärkekleister durch Titriren mit Jodlösung bestimmt. Durch einen besonderen Versuch hat man sodann noch zu ermitteln, wie viele C.C. Jodlösung eine bestimmte Menge der unterschwefligsauren Natronflüssigkeit bis zur Blaufärbung erfordert.

Bezeichnet man mit

A das Gewicht der in der angewandten Anzahl C.C. Eisenchloridlösung enthaltene Menge Substanz,

a den Gehalt der unterschwefligsauren Natronlösung in 1 C.C.,

n die beim Versuch hinzugesetzte Anzahl C.C. unterschwefligsaures Natron,

t die zum Zurücktitriren verbrauchten C.C. Jodlösung,

und sind

p C.C. unterschwefligsaure Natronlösung = q C.C. Jodlösung,

so ergiebt sich der Gehalt an metallischem Eisen in Procenten aus der Formel:

$$x = \frac{28.\ a\left(n - \frac{pt}{q}\right)}{1{,}24\ A}$$

Was die Concentration der unterschwefligsauren Natronlösung betrifft, so ist eine solche von ungefähr 20 Grm. Salz*) im Liter am geeignetsten. Wiegt man sich gerade $\frac{1}{10}$ At. $NaO.S_2O_2 + 5HO = 24{,}8$ Grm. aufs Liter ab, so wird die Berechnung der Resultate etwas einfacher, denn es ist alsdann der Procentgehalt an metallischem Eisen

*) Die Krystalle des unterschwefligsauren Natron enthalten gewöhnlich Mutterlauge eingeschlossen. man muss dieselben daher vor dem Abwiegen pulvern und an der Luft trocknen lassen. In der Wärme oder unter dem Exsiccator kann das Salz nicht getrocknet werden, da hierbei Verwitterung eintritt.

$$x = \frac{0,56\left(n - \frac{pt}{q}\right)}{A}$$

Zur Bereitung der Jodlösung werden am besten ungefähr 5 Grm. Jod aufs Liter mit Hülfe von Jodkalium gelöst. Der Titer der Flüssigkeit braucht nicht genau bekannt zu sein.

Zur Beurtheilung der Genauigkeit dieser Methode führe ich noch einige von Dr. Kremer ausgeführte Versuchsreihen*) an.

Von einem Rotheisenstein, welcher bei der Gewichtsanalyse die Zusammensetzung

Eisenoxyd	96,77	= 67,74 p.C. Eisen
Unlösl. Bestandth.	3,14	
	99,91	

ergeben hatte, wurden 3,9225 Grm. in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und mit der auf 500 C.C. verdünnten Flüssigkeit folgende Titrirungen vorgenommen.

a = 0,016915 Grm.; p = 5 C.C.; q = 8,6 C.C.

	Eisenlösung.	n	t	Eisengehalt.
I.	15 C.C.	30 C.C.	15,7 C.C.	67,7 p.C.
II.	15 „	25 „	7,0 „	67,9 „
III.	15 „	25 „	7,1 „	67,7 „
IV.	20 „	30 „	3,7 „	67,8 „

*) Dr. Kremer führt in seiner Dissertation auch eine Reihe Titrirungen des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks an, welche sämmtlich blos 13,1 p.C. Eisen, statt der theoretischen Menge 14,3 p.C. gaben, und er schloss daraus, dass bei Gegenwart von Schwefelsäure die Titrirmethode keine richtigen Resultate mehr liefere, indem die Flüssigkeit dann schwefelsaures Eisenoxyd enthalte, welches durch unterschwefligsaures Natron nicht mehr vollständig reducirt werde. Eine später angestellte Gewichtsanalyse des zu diesen Versuchen benutzten Salzes gab jedoch ebenfalls den Eisengehalt zu 13,2 p.C., es war dasselbe nicht rein gewesen Man kann sich auch leicht überzeugen, dass mit Schwefelsäure versetztes Eisenchlorid dennoch durch unterschwefligsaures Natron vollständig reducirt wird, denn die Flüssigkeit giebt nach der Entfärbung mit Schwefelcyankalium keine Reaction, und man erhält, wie mehrere von Hrn. Bettendorff ausgeführte Versuche ergaben bei der Titrirung ganz richtige Resultate. Nur wenn die Menge der Schwefelsäure bedeutend ist, werden allerdings die Resultate schwankend. Man kommt überdiess wohl selten in den Fall, stark schwefelsäurehaltige Eisenlösungen titriren zu müssen.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurden 1,2525 Grm. desselben Rotheisensteins nach dem Lösen in Salzsäure zu 200 C.C. verdünnt.

$$a = 0{,}020956;\ p = 5;\ q = 10{,}6.$$

	Eisenlösung.	n	t	Eisengehalt.
I.	10 C.C.	15 C.C.	12,8 C.C.	67,7 p.C.
II.	10 „	15 „	12,7 „	68,0 „
III.	15 „	15 „	3,4 „	67,5 „
IV.	15 „	15 „	3,3 „	67,7 „
V.	20 „	20 „	4,4 „	67,7 „

Es wurden ferner 5,339 Grm. Klaviersaitendraht in Königswasser gelöst und bis zum Liter verdünnt.

$$a = 0{,}020956;\ p = 5;\ q = 10{,}6.$$

			Eisen		
	Eisenlösung.	n	t	angewandt.	gefund.	in Proc.

	Eisenlösung.	n	t	Eisen angewandt.	Eisen gefund.	Eisen in Proc.
I.	5 C.C.	15 C.C.	9,2 C.C.	0,02669	0,02678	100,3
II.	10 „	15 „	7,9 „	0,05339	0,05338	99,9
III.	15 „	25 „	17,1 „	0,08008	0,08013	100,0

Ich übergehe weitere Analysen, deren noch in grosser Zahl mitgetheilt werden könnten. Die Vorzüge dieser Methode liegen in der Schnelligkeit ihrer Ausführung, sowie hauptsächlich darin, dass sie nur eine einzige titrirte Flüssigkeit erfordert, die unterschwefligsaure Natronlösung, deren Titer durch eine einfache Wägung bestimmt ist, und der sich wie diess schon von Mohr und Scherer hervorgehoben wurde, lange Zeit unverändert erhält. Bei dem gewöhnlich angewandten Verfahren mit übermangansaurem Kali ist ausser der zeitraubenden Reduction des Eisenchlorids zu Chlorür noch der Uebelstand, dass der Titer der Normalflüssigkeit erst durch besondere Versuche bestimmt, sowie öfters revidirt werden muss und abhängig ist von der Genauigkeit der Ausführung dieser Operationen. Da endlich in Betreff der Zuverlässigkeit der Resultate obige Methode derjenigen mit Chamäleon durchaus nicht nachsteht, so dürfte dieselbe daher unbedingt den Vorzug verdienen.

3) Notiz über Jodschwefel.

Von

Dr. L. Lamers.

In den Lehrbüchern ist über Jodschwefel nur die kurze Angabe zu finden, dass man durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente Verbindungen derselben erhalten könne, und zwar wurden auf diesem Wege die Körper S_2J und SJ dargestellt, indem man voraussetzte, dass sich Jod in denselben Verhältnissen mit Schwefel vereinige wie Chlor. Ein hinreichender Grund, jene beiden Körper als wirkliche chemische Verbindungen zu betrachten, lag jedoch nicht vor, da man Jod und Schwefel in allen möglichen Verhältnissen zusammenschmelzen kann, und so schien es von Interesse zu untersuchen, ob dieselben auch auf anderem Wege erhalten werden können. Durch Sublimation eines Gemenges von Schwefel und Jod lässt sich, wie schon H. Rose*) nachgewiesen hat, keine bestimmte Verbindung der beiden Elemente darstellen, dagegen hat Guthrie**) die Bildung von Jodbisulfid beobachtet, als er Jodäthyl auf Halb-Chlorschwefel einwirken liess ($C_4H_5J + S_2Cl = C_4H_5Cl + S_2J$). Weitere Versuche über diesen Gegenstand sind nicht bekannt.

Es lag am nächsten zu prüfen, ob aus einer gemeinschaftlichen Lösung von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff beim Verdunsten sich bestimmte Jodschwefelverbindungen ausscheiden. Zu diesem Zwecke wurden Lösungen dargestellt, welche die beiden Elemente in folgenden Verhältnissen enthielten:

I.	4	Aeq.	Schwefel	auf	1	Aeq.	Jod.
II.	2	„	„	„	1	„	„
III.	1	„	„	„	1	„	„
IV.	1	„	„	„	3	„	„
V.	1	„	„	„	5	„	„

*) Pogg. Ann. XXVII, 115.
**) *Chem. News. 1861. 156.*

Diese Flüssigkeiten liess man bei niedriger Temperatur sehr langsam verdunsten. Nach Verfluss von 8 Tagen war der grösste Theil des Schwefelkohlenstoffs verflüchtigt, und es hatten sich in allen Gläsern sehr volkommen ausgebildete tafelförmige Krystalle abgeschieden, welche im äussern Ansehen ganz mit Jodkrystallen übereinstimmten. Dieselben waren jedoch schwefelhaltig. Wurden sie längere Zeit der Luft ausgesetzt, so verflüchtigte sich Jod nach und nach, und es blieb zuletzt reiner Schwefel als äusserst feines Skelett zurück, welches noch vollkommen die Kanten und Ecken der Jodschwefelkrystalle beibehalten hatte, während dagegen die Flächen mehr aufgelockert waren. Es entstanden somit Pseudomorphosen von Schwefel nach Jodschwefel. Bei raschem Erhitzen der Krystalle auf einer Glasplatte trat vollständige Verflüchtigung derselben ein, bei langsamem blieb ein Schwefeltropfen zurück. Alkohol zog allmählich alles Jod aus, unter Zurücklassung von Schwefel, und das Nämliche geschah noch rascher durch eine concentrirte Lösung von Jodkalium. Durch Kalilauge wurden die Krystalle schon in der Kälte entfärbt.

Aus der Lösung V wurden zuerst Krystalle erhalten, welche sich als reines Jod erwiesen, erst später krystallisirte Jodschwefel von den angegebenen Eigenschaften heraus. Die Mutterlauge der übrigen Flüssigkeiten hinterliess beim weiteren Verdunsten eine braune Masse von jodhaltigem Schwefel. Aus der Lösung I hatten sich zuletzt reine klare Schwefelkrystalle und schwarze Jodschwefelkrystalle getrennt neben einander abgeschieden.

Herr Dr. vom Rath hat die Form dieser Jodschwefelkrystalle bestimmt, und es finden sich seine Messungen in Pogg. Ann. CX, 116 angegeben. Die Krystalle, welche aus obigen Lösungen erhalten wurden, sind in der betreffenden Abhandlung mit I bezeichnet. Sie stellten Combinationen eines rhombischen Oktaëders mit der Längsfläche dar, welch letztere stets als Tafelfläche ausgebildet war; es besassen dieselben vollkommen die Form des reinen Jods und zwar dessen einfachste Combination.

Die leichte Zersetzbarkeit der Krystalle durch Jod-

kaliumlösung, bei welcher der Schwefel vollkommen rein ausgeschieden wird und alles Jod in die Flüssigkeit übergeht, bot ein bequemes Mittel dar, den letzteren Bestandtheil durch Titrirung zu bestimmen. Die Flüssigkeit wurde mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron von bekanntem Gehalt bis zur vollständigen Entfärbung versetzt, und der Ueberschuss des Salzes durch Titriren mit Jodlösung ermittelt. Die Krystalle hatten hiernach folgende Zusammensetzung:

Krystalle aus Lösung:	I.	II.	III.	IV.	V.
Jod	96,2	95,6	95,8	95,9	96,3
Schwefel	3,8	4,4	4,2	4,1	0,7
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Wie man sieht, war die Zusammensetzung aller dieser Krystalle trotz des sehr abweichenden Jod- und Schwefelgehalts der Lösungen, aus welchen sie sich absonderten doch wenig von einander verschieden, und zwar stimmt dieselbe überein mit derjenigen einer Verbindung von 1 Aeq. S mit 3 Aeq. J, welche verlangt:

Jod	96,0
Schwefel	4,0
	100,0

Dieses Ergebniss spricht dafür, die Krystalle als eine wirkliche chemische Verbindung, als Dreifach-Jodschwefel zu betrachten. Dem entgegen steht jedoch die Thatsache, dass, wie oben erwähnt, der Körper in der Form des Jods krystallisirt. Vom Rath hat in seiner Abhandlung schon auf die Folgerungen aufmerksam gemacht, welche sich aus diesem Umstande ergeben, indem hiernach auf eine Isomorphie zwischen Schwefel und Jod geschlossen werden muss, eine Annahme, die bis jetzt durch keine andere Thatsache unterstützt ist. Ich lasse es daher unentschieden, ob die Krystalle blos als mit Schwefel äusserst fein durchsetztes Jod oder als eine bestimmte chemische Verbindung, wenn auch nur als eine sehr lose, anzusehen sind. Einige weitere Erörterungen über diesen Punkt finden sich in vom Rath's Abhandlung.

Damit die Bildung von Krystallen mit 4 p.C. Schwefelgehalt vor sich gehe, ist eine sehr langsame Verdunstung der Flüssigkeit bei niedriger Temperatur durchaus

nothwendig. Als eine Lösung von 4 Aeq. Schwefel und 1 Aeq. Jod in Schwefelkohlenstoff bei Sommerwärme verdunsten gelassen wurde, hatten sich schon nach 2 Tagen Krystalle abgeschieden, welche einen Schwefelgehalt von nur 1,55 p.C. zeigten. Ebenso gab eine Flüssigkeit, welche auf 1 Aeq. Schwefel 4 Aeq. Jod enthielt, bei rascher Verdunstung zuerst Krystalle mit 0,35 p.C. Schwefel, nachher schön ausgebildete Rhombenoktaëder, deren Schwefelgehalt 1,19 p.C. betrug. Diese letzteren finden sich in der Abhandlung vom Rath's mit II bezeichnet. Sie besassen ein von den früheren Krystallen mit 4 p.C. Schwefel sehr abweichendes Ansehen. Beim Aussetzen an die Luft blieb der Schwefel nicht in Form der ursprünglichen Krystalle, sondern nur als einige kleine Körner zurück.

Wie schon H. Rose (a. a. O.) vor längerer Zeit nachgewiesen hat, lässt sich durch Sublimation eines geschmolzenen Gemisches von Jod und Schwefel keine constante Verbindung der beiden Elemente erhalten. Das schwarze krystallinische Sublimat ist kein reines Jod, sondern es zeigt dasselbe einen beträchtlichen Gehalt an Schwefel, jedoch in wechselnder Menge. So erhielt Rose bei zwei Versuchen Krystalle, von welchen die einen 11,24, die anderen 7,44 p.C. Schwefel enthielten.

Bei Wiederholung solcher Sublimationsversuche gelangte ich zu ähnlichen Resultaten, und zwar ergab sich dass die Menge des Schwefels in dem erhaltenen Product mit steigender Temperatur immer mehr zunimmt. Es wurde eine grössere Quantität Jodschwefel, welcher durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. S und 3 Aeq. Jod bereitet worden war, in einer Retorte erhitzt und die anfangs violetten später dunkelbraun werdenden Dämpfe in verschiedenen Vorlagen verdichtet. So wurden 4 Producte erhalten, von welchen das erste ein krystallinisches Sublimat, das zweite und dritte schwarze geschmolzene Massen, und das vierte, welches schon im Halse der Retorte erstarrte, eine dunkelrothgelbe Substanz darstellte. Eine Masse von ähnlicher Farbe blieb in der Retorte zurück.

Die 3 ersten Producte waren durch Jodkaliumlösung vollständig unter Zurücklassung von reinem Schwefel zer-

setzbar, es konnte daher der Jodgehalt durch Titrirung ermittelt werden. In der Substanz IV wurde die Schwefelmenge nach der Oxydation mit Königswasser als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

	I.	II.	III.	IV.
Jod	98,9	94,2	94,6	86,8
Schwefel	1,0	5,8	5,4	13,2
	100,0	100,0	100,0	100,0

Endlich habe ich noch versucht, auf nassem Wege Jodschwefel darzustellen. Wie schon Grosourdi*) fand, giebt Schwefelwasserstoff mit wässrigem Dreifach-Chlorjod einen zinnoberrothen, Jod und Schwefel enthaltenden Niederschlag. Da die Zusammensetzung desselben unbekannt war, so habe ich diesen Versuch wiederholt und dazu die schön krystallisirbare Verbindung von Dreifach-Chlorjod mit Chlorkalium benutzt, welche man durch Einwirkung von Chlorgas auf eine concentrirte Lösung von Jodkalium erhält. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine verdünnte wässrige Lösung dieses Körpers entstand ein intensiv orangerother Niederschlag, der sich schnell zu einer schwarzen knetbaren zähen Masse zusammenballte. Dieselbe wurde unter dem Exsiccator getrocknet, wobei jedoch die Verflüchtigung einer kleinen Menge von Jod nicht zu vermeiden war. 0,4275 Grm. gaben sodann nach der vollständigen Lösung in Königswasser und Fällen mit Chlorbaryum 0,869 Grm. schwefelsauren Baryt. Die Zusammensetzung dieser Substanz stimmt hiernach mit derjenigen eines Jodschwefels von der Formel S_2J.

	Berechnet.	Gefunden.
Schwefel	27,4	27,9
Jod	72,6	72,1
	100,0	100,0

Die Bildung erfolgte nach dem Schema:



$$(KCl + JCl_3) + 3HS = S_2J + 3HCl + KCl.$$

Frisch dargestellt ist der Drittel-Jodschwefel weich, nach dem Trocknen bildet er aber eine feste amorphe Masse von schwarzbrauner Farbe. Sein Schmelzpunkt liegt etwas über 60°. Durch Jodkaliumlösung kann demselben das Jod nur theilweise entzogen werden. An der

*) Gmelin's Handb. I, 707.

Luft wird er nach und nach heller, indem Jod entweicht, die letzten Mengen dieses Elementes lassen sich jedoch nur durch längeres Erwärmen austreiben.

Aus Fünffach-Chlorjod erhält man durch Fällen mit Schwefelwasserstoff einen röthlichen Jodschwefel, der aber nur geringe Spuren von Jod enthält. Ein ähnlicher Niederschlag entsteht auch, wenn zu einer Lösung von Jod in Jodkalium eine geringe Menge von Schwefelwasserstoff hinzugesetzt wird: beim Zufügen von viel Schwefelwasserstoff scheidet sich bekanntlich reiner Schwefel ab.

XLII.

Praktisches Verfahren zur Bestimmung der Güte feuerfester Thone.

Von

Dr. Carl Bischof*).

Vorerst handelt es sich bei Beurtheilung der Güte eines feuerfesten Thones um den Grad der Strengflüssigkeit desselben. Aus den Resultaten der Analyse und besonders in ihrer nicht zu unvollständigen Ausführung lässt sich in dieser Hinsicht kein positiver Schluss ziehen, häufiger wohl ein negativer.

Zur vergleichenden Bestimmung der Schmelzbarkeit eines Thones eignet sich nach Bischof's Verfahren *gereinigtes* Quarzpulver. Er titrirt damit gewissermaassen.

Versetzt man einen zu prüfenden Thon mit Quarzpulver und setzt das Gemenge einer *intensiven* Hitze aus, jedoch *nicht bis zur Weissgluth* gesteigert, so ist, um ein gleich strengflüssiges Gemenge zu erhalten, von dem Quarzpulver um so *mehr* zu nehmen, je leichtflüssiger der Thon ist und umgekehrt. *Die Menge Quarzpulver, welche*

*) Vergl. Dingl. Journ. 1861. Januar- u. Augusthefte.

einem Thone beigemengt werden muss, um dessen Unschmelzbarkeit in einem gewissen Grade zu erzielen, giebt ein Maass für die Strengflüssigkeit des Thones.

Was die Ausführung der Bestimmungsweise angeht, so ist eine *möglichste* Gleichmässigkeit in der Behandlung der Proben eine selbstverständliche Bedingung.

Der zu prüfende Thon wird mit der 1, 2, 3, 4, 6, 8 und 10fachen Menge Quarzpulver gemengt, daraus kleine Cylinder geformt, die numerirt werden, so dass z. B. Nr. 1 enthält: 1 Th. Thon und 1 Th. Quarz, Nr. 2: 2 Th. Quarz u. s. w., Nr. 0 bezeichnet den Thon für sich, ohne Zusatz. Als Normalthon, als Anhaltepunkt zu Vergleichungen wählt der Verf. den schottischen von Garnkirk, als einen der bestbekannten, der mit 1 Th. Quarz gemengt und so lange und stark erhitzt wird, bis er zu schmelzen anfängt. Bei 2 Th. ist die Schmelzung geringer, bei 3 noch geringer u. s. w. Der angewandte Hitzgrad ist so hoch, dass Gussstahl flüssig wurde. Die 7 Normalcylinderpröbchen des Garnkirker Thons werden mit den 7 Pröbchen des zu prüfenden Thones der bezeichneten Hitze 12 Minuten lang in einem geschlossenen 2″ hohen und ¾″ weiten Schmelztiegel, in einem sogenannten Deville'schen Ofen mit Doppelgebläse ausgesetzt. Die Pröbchen kommen so in den Tiegel zu liegen, dass die entsprechenden Nummern des schottischen und des zu prüfenden Thones neben einander sich befinden.

So geglüht zeigte *keins* der Pröbchen des Garnkirker Thons eine Formveränderung in Folge von Schmelzung unter Aufblähung.

Pröbchen Nr. 0 war *dicht* porcellanartig geworden, mit glänzender Bruchfläche.

Pröbchen Nr. 1 ist vollständig mit einer Flussrinde umgeben und erscheint glasirt.

Bei Nr. 2 ist die Flussrinde schon unvollständiger, so dass das Pröbchen das Aussehen hat, als ob es bestaubt sei; bei Nr. 3 tritt dieses bestaubte Aeussere noch mehr hervor u. s. w. bis bei 6 Th. Zusatz die Oberfläche körnig erscheint und das Pröbchen auf der Bruchfläche an der Zunge haftet. Bei 8 Th. Zusatz findet dieses Anhaften

auch auf der äusseren Fläche statt, und bei 10 Theilen sind die Theilchen so lose zusammengesintert, dass sie sich mit dem Nagel abreiben lassen.

So vergleichend mitgeglüht einen *belgischen Thon von Wierde bei Namur* ist:

Bei Pröbchen Nr. 1 und auch bei 2 die ursprüngliche Cylinderform verändert. Beide haben sich aufgebläht.

Nr. 3 und 4 zeigen beide noch *vollständige* Ueberziehung mit Flussrinde, und erst bei 6 zeigt sich das erwähnte staubige Aussehen.

Bei Nr. 8 hat letzteres merklich zugenommen, und Nr. 10 erscheint körnig; doch ist die Masse im Ganzen stark zusammengesintert.

Stellt man hiernach einen Vergleich zwischen dem belgischen und schottischen Thone an, so ergiebt sich, dass die 4 ersten Nummern des belgischen Thones leichter schmelzbar sind; Nr. 6 des belgischen Thones dagegen erscheint strengflüssiger wie Nr. 1 des schottischen Thones. Es ist demnach Nr. 1 des schottischen Thones zwischen 4 und 6 des belgischen Thones zu setzen, was, nehmen wir 5 als Mittel an, heisst: *der belgische Thon erfordert* 5 *Mal so viel Quarzpulver als der schottische*, damit beide in Gussstahlschmelzhitze sich gleich strengflüssig zeigen. Bezeichnet man die Strengflüssigkeit des *Garnkirker Thones* = 1, *so ist hiernach die des belgischen* = 5.

Gleichzeitig giebt Bischof's Verfahren Aufschluss über die sogenannte Fettigkeit oder Magerkeit der Thone, d. h. es wird sichtbar gemacht, wie viel Zusatz ein Thon zu binden vermag — eine Eigenschaft, die neben der Strengflüssigkeit *nie ausser Augen* zu lassen ist.

Setzt man zu einem gerade nicht aussergewöhnlich mageren Thone die verschiedenen Mengen feinsten Quarzpulvers, formt daraus die Pröbchen, trocknet sie genügend, so wird bei einem gewissen Zusatze stets eine Masse erhalten, die gegen den Ballen des Fingers gestrichen, nicht umgekehrt, abstäubt. So geprüft, stäubt Nr. 6 des belgischen Thones ab, d. h. also er verträgt einen sechsfachen Quarzzusatz, bis er den angenommenen Normalgrad loser Bindung zeigt oder kurz: *sein Bindevermögen ist* = 6.

Während demnach das Bindevermögen in *geradem* Verhältniss durch die genannten Zahlen ausgedrückt wird, gilt diess für die Strengflüssigkeit in *umgekehrtem* Verhältniss.

Ebenso nach wiederholten und unter sich durchaus übereinstimmenden Glühversuchen, den *hessischen Thon, von Mönchenberg bei Cassel,* mit dem Normalthon verglichen, ergab sich folgendes Resultat:

Aufgebläht war Nr. 1 und selbst 2 noch in geringer Weise.

Nr. 3 zeigte sich vollständig mit Flussrinde überzogen, bei Nr. 4 war dieselbe unvollständiger und trat das staubige Aussehen auf, das bei 6 vorherrschend ins Auge fiel.

Nr. 4 des hessischen Thones zeigt sich besser wie 1 und schlechter wie 2 des schottischen Thones. Nehmen wir $3\frac{1}{2}$ als Mittel an, so ist dessen *Strengflüssigkeit* $= 3\frac{1}{2}$. Geprüft wie vorhin das *Bindevermögen ist* $= 5$.

Desgleichen verglichen einen *rheinischen Thon* aus der Gegend bei *Coblenz* ergab sich:

Aufgebläht ist nur Pröbchen 1, 2 zeigt sich vollständig mit Flussrinde überzogen, bei 3 ist das bestäubte Aussehen entschieden hervortretend, und bei den folgenden Pröbchen erscheint die Oberfläche körnig.

Nr. 2 des rheinischen Thones ist stärker mit Flussrinde überzogen und dichter wie Nr. 1 des schottischen; Nr. 3 hat sich dagegen entschieden strengflüssiger gehalten.

Es ist mithin dessen *Strengflüssigkeit* = *völlig* 2. Dessen *Bindevermögen ist* = *völlig* 6.

Desgleichen geprüft den

I. besten belgischen Thon.

Derselbe hat ein *fettigglänzendes* Ansehen, ist von dunkelschieferblauer Farbe, von zartem Anfühlen und *starker* Haftbarkeit an der Zunge. — Knirscht in dem Achatmörser zerrieben kaum merklich. — Zerfällt in Wasser unter Entwicklung von Luftbläschen, die mit singendem Zischen entweichen, und giebt damit angefeuchtet eine *sehr bindende* elastische Masse. — Mit Salzsäure digerirt wird kaum

eine Spur von Eisen, aber Kalk in *merklicher* Menge ausgezogen.

Vergleichend die resp. Pröbchen geglüht, ergab sich:

Nr. 0 ist zusammengesintert zur *feinblasigen* krugähnlichen Masse *ohne* Aufblähung.

Nr. 1 ist aufgebläht zu einer *feinblasigen* Porcellanmasse. Aus der Masse sind Glasbläschen hervorgetreten.

Nr. 2 verhält sich strengflüssiger wie G (Garnkirk) Nr. 1. Es ist nicht so stark glasirt.

Nr. 3 ist nur wenig glasirt und Nr. 4 zeigt kaum noch eine Glasirung u. s. w.

Demnach erfordert dieser belgische Thon *weniger* als 1 Mal so viel Quarzpulver wie der schottische, damit beide in der bezeichneten Hitze gleich strengflüssig zeigen, oder jener steht diesem um weniger als einen Grad nach.

Seine Strengflüssigkeit ist mithin = weniger als 2.

Sein Bindevermögen ist = 6.

II. Bester Thon der Gesellschaft La vieille Montagne in Anglaux.

Ist dem vorigen sehr ähnlich, nur von wenig hellerer Farbe, geringerem Fettglanz und Zartheit.

Vergleichend geglüht zeigt sich:

Nr. 0 wie Nr. 0 des vorigen Thones.

Nr. 1 ist glasirt, doch ohne *merkliche* Aufblähung. Glasbläschen sind gleichfalls hervorgetreten.

Nr. 2 steht G. 2 weniger nach; Nr. 3 ist kaum noch glasirt u. s. w

Also dieser belgische Thon steht dem Garnkirker noch weniger als der vorige um *einen* Grad nach, oder dessen *Strengflüssigkeit ist = noch weniger als 2. Das Bindevermögen ist* = 6; doch ist es geringer wie bei dem vorigen Thone. Ist demnach dieser Thon ein wenig strengflüssiger, so wird diess dadurch aufgehoben, dass er etwas weniger bindend ist.

III. Thon von Antonienhütte bei Ruda in Oberschlesien.

Ist von hellgrauer Farbe. Hat das Ansehen eines Sandsteines von feinem Korn mit thonigem Bindemittel.

Knirscht sehr merklich. Enthält Spuren von Eisen, aber Kalk in *merklicher* Menge etc.

Nr. 0 ist unter Aufblähung blasig-sinterig geworden.

Nr. 1 hat sich *stark* aufgebläht zu einer blasigen Porcellanmasse.

Nr. 2 ist nahe = G. 1; Nr. 3 steht G. 2 nach.

Nr. 4 ist glasirt; Nr. 6 nicht mehr u. s. w.

Die Strengflüssigkeit ist mithin = mehr als 2.

Das Bindevermögen ist = 4.

IV. Thon von Coburg.

Bildet dichte und feste Stücke von hellschieferblauer Farbe, mit eigenthümlich eingedrückten fettigglänzenden Stellen. Ist bindend und plastisch. Enthält wenig Eisen und Kalk in *merklicher* Menge etc.

Nr. 0 ist stark zusammengesintert zu einer krugähnlichen, blasigen Masse.

Nr. 1 hat sich aufgebläht zu einer blasigen Porcellanmasse.

Nr. 2 verhält sich nahe = G. 1 und Nr. 3 steht G. 2 nicht nach. Nr. 4 ist schon nicht mehr glasirt u. s. w.

Seine Strengflüssigkeit ist demnach = 2.

Das Bindevermögen ist = 5.

V. Thon von Bergen bei Drehna.

Bildet derbe ziemlich feste Stücke von röthlichgrauer Farbe mit vereinzelten Glimmerblättchen. Hat das Ansehen eines Sandsteins von ziemlich feinem Korn. Ist wenig bindend. Enthält Eisen, aber sehr wenig Kalk etc.

Nr. 0 ist porös-sinterig.

Nr. 1 hat sich aufgebläht zu einer *blasigen* Porcellanmasse.

Nr. 2 ist völlig glasirt; Nr. 3 weniger; Nr. 4 weniger und Nr. 6 nicht mehr u. s. w.

Nr. 2 erscheint gleich strengflüssig mit G. 1 und Nr. 3 leichtflüssiger als G. 2.

Seine Strengflüssigkeit ist demnach = mehr als 2.

Das Bindevermögen ist = 2.

VI. Thon von Boltze in Salzmünde bei Halle.

Bildet derbe ziemlich feste Stücke von gelblichgrauer Farbe mit vereinzelten eisenrostgelben Pünktchen. Ist ziemlich bindend. Enthält sehr wenig Eisen und Kalk etc.

Nr. 0 ist blasig-porcellanartig (mit Glasglanz).

Nr. 1 ist porcellanartig, doch wenig blasig.

Nr. 2 und 3 ist noch völlig glasirt; Nr. 4 weniger und Nr. 6 kaum noch u. s. w.

Nr. 3 erscheint nahezu gleich strengflüssig wie G. 1.

Seine Strengflüssigkeit ist demnach = weniger als 3.

Das Bindevermögen ist = 3.

VII. Thon von Schneider in Wettin.

Ist im Aeusseren und in den physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich dem vorigen. Enthält sehr wenig Eisen und Kalk etc.

Nr. 0 ist *gross*blasig-sinterig.

Nr. 1 hat sich aufgebläht zu einer *blasigen* Porcellanmasse.

Nr. 2 ebenso; Nr. 3 ist noch *blasig*-porcellanartig.

Nr. 4 ist noch völlig glasirt; Nr. 6 weniger und erst Nr. 8 kaum u. s. w.

Nr. 3 erscheint ähnlich strengflüssig wie G. 1 und Nr. 4 zeigt sich leichtflüssiger wie G. 2.

Seine Strengflüssigkeit ist demnach = mehr als 3.

Das Bindevermögen ist = 3.

VIII. Thon von Schletta bei Meissen.

Bildet derbe wenig feste Stücke von weisser Farbe mit gelblich-grauem Strich. Ist bindend und plastisch. Enthält nur Spuren von Eisen und sehr wenig Kalk etc.

Nr. 0 ist völlig porcellanartig, aber dicht.

Nr. 1 ist *schneeweiss*, *dicht*-porcellanartig, *ohne* Aufblähung.

Nr. 2 ebenso, aber weniger.

Nr. 3 ist glasirt; Nr. 4 nur zum Theil und Nr. 6 nicht u. s. w.

In Hinsicht des geschmolzenen Zustandes zeigt sich Nr. 2 *ähnlich* G. 1, aber es zeigt durchaus *keine* Aufblähung.

Der Thon von Schletta möchte daher um wenig als einen Grad dem Garnkirker in Hinsicht der Strengflüssigkeit nachzusetzen sein, doch verdient er in Anbetracht der Dichtigkeit und schönen Weisse den Vorzug.

Seine Strengflüsssigkeit möchte demnach = weniger als 2 zu setzen sein.

Das Bindevermögen ist zwischen 3 und 4 zu setzen.

IX. Thon von Mirow in Polen.

Ist von hellgrauer Farbe mit schmutziggelbem Stich (pulverisirt). Ist bindend und plastisch. Enthält Eisen und Kalk in merklicher Menge etc.

Nr. 0 porös-sinterig, *ohne* Aufblähung.

Nr. 1 ist glasirt aber *ohne* Aufblähung.

Nr. 2 ist *weniger* glasirt wie G. 1 und Nr. 3 weniger wie G. 2.

Nr. 4 zeigt keine Glasirung mehr u. s. w.

Seine Strengflüssigkeit ist demnach = weniger als 2.

Das Bindevermögen ist = 5.

Stellt man hiernach einen Vergleich vorstehender neun Thone unter sich an, so ist in allgemeiner Uebereinstimmung hinsichtlich der Strengflüssigkeit der schottische Thon, der von Garnkirk zu *oberst* zu stellen, alsdann folgen *wenig tiefer*, etwa um ½ Grad, die belgischen und der polnische, und 1—2 Grade tiefer sind zu setzen die genannten übrigen Thone. Unter den beiden belgischen Thonen, die übrigens nahe gleich sind, ist der strengflüssigste der der Gesellschaft *La vieille Montagne* in Anglaux, hierauf folgt in Rücksicht auf die grosse Dichtigkeit der bei Meissen (= weniger als 2), hierauf der von Coburg (= 2); dann der schlesische (= mehr als 2), dann der bei Drehna (= mehr als 2), und schliesslich als merklich weniger strengflüssig der bei Halle (= weniger als 3) und als leichtflüssigster der von Wettin (= mehr als 3).

Vergleicht man die Thone in Hinsicht des Bindevermögens, so sind am bindendsten die belgischen Thone (= 6); dann folgt der von Coburg und der von Mirow (= 5), der von Antonienhütte (= 4), der von Schletta (= 3—4), dann der von Boltze und Wettin (= 3), und

endlich als die weniger bindenden: der von Garnkirk und der bei Drehna (= 2).

Im Ganzen genommen verdienen demnach in Hinsicht der Strengflüssigkeit und des Bindevermögens die belgischen und in letzterer Beziehung um einen Grad weniger der *polnische* den Vorzug, und *wesentlich* unter den übrigen Thonen, wovon die besseren der von Coburg, der bei Meissen und der bei Ruda sind. Eine gleich niedrigere Stufe nimmt neben dem von Wettin wegen seiner geringsten Strengflüssigkeit, der bei Drehna wegen seines geringen Bindevermögens ein.

Für magere, für kieselreiche Thone und namentlich *solche*, bei denen die Kieselsäure in bedeutender Menge *mechanisch* als Sand beigemengt ist, fährt der Verf. fort, liefert die Methode wohl Anhaltspunkte, ausreichend zur Beurtheilung im Allgemeinen, doch entziehen sie sich leicht einer unzweifelhaften Bestimmung und damit bestimmten Beziehungen auf den Normalthon.

So vergleichend geglüht mit dem Garnkirker einen feuerfesten Thon (bez. A.) aus dem Jurakalke im Würtembergischen, aus der Gegend von Heidenheim, dessen Bindevermögen = 0, der sehr merklich knirschte in dem Achatmörser zerrieben und an der Zunge *nicht* haftete etc. ergab sich:

Während der Garnkirker für sich in dem bezeichneten Hitzgrade zusammensintert, so dass er auf der Bruchfläche *glänzend* erscheint, hält sich der fragliche Thon vollständig *ohne* Zeichen von Schmelzung. Er ist nur *porös* geworden, zeigt *keinen* Glanz auf der Bruchfläche und haftet noch an der Zunge. Nr. 1 ist staubig-sandig, ohne irgend sichtbare Zeichen äusserer Glasirung; während G. 1 völlig glasirt erscheint.

Anders jedoch verhält sich der Thon, wenn die Hitze bis zur Weissgluth gesteigert wird. Er schmilzt dann unabhängig von einer grösseren oder geringeren Menge Quarzzusatz vollkommen zu einer *durchaus gleichmässigen* blasigen Flussmasse zusammen, während alsdann bei dem Garnkirker Thon der Zusatz noch immer zu erkennen ist, indem die Quarzkörnchen in der flüssigen Thonmasse

weniger oder mehr unverändert, je nach der Menge des Zusatzes, schwimmen. Also in Weissglühhitze kommt der fragliche Thon mit den verschiedenen Mengen Kieselsäure gleichmässig in Fluss, es bilden sich chemische Verbindungen, während bei dem Garnkirker Thon noch immer mehr ein *Gemenge* von Thon und Sand *sichtbar* vorhanden. Wir erhalten dort eine durch und durch porcellanartige, hier eine mehr conglomeratartige Masse. Hierzu kommt der *Uebelstand*, dass in geringerer Hitze ein solch sandreicher Thon eine *poröse*, *mürbe und rissige* Masse liefert, die die Ofenschlacke begierig aufsaugt, eifrig damit *und mit Basen überhaupt* in leichtflüssigere Verbindungen tritt, und so die Ursache *nothwendiger* Zerstörung in sich birgt.

In diesem Umstande liegt der Grund, wesshalb überhaupt durch Zusatz von Quarzsand in Menge, zwar ein höchst strengflüssiges und daher scheinbar überraschend haltbares feuerfestes Material darzustellen, aber dennoch nie für die gewichtigsten Zwecke Genügendes zu erzielen ist.

Feuerfester Thon B aus derselben Gegend.

Dessen Bindevermögen ist = 1. Knirscht ebenfalls sehr und haftet wenig an der Zunge etc.

In Hinsicht der Strengflüssigkeit geprüft *übertrifft* er gleichfalls den Garnkirker Thon, jedoch zeigte sich Nr. 0 aussen schon ein wenig glasirt. Uebrigens in Weissglühhitze verhielt er sich gleich ungünstig, indem er als sehr *sandreicher* Thon die bezeichneten Uebelstände theilt.

Feuerfester Thon C von ebendaher.

Dessen Bindevermögen ist = völlig 1 (etwa $1\frac{1}{4}$). Knirscht ebenso und haftet der Zunge wenig an etc.

Verhält sich übrigens ebenso; jedoch in Gussstahlschmelzhitze war Nr. 0 und Nr. 1 aussen glasirt.

Die Thone A, B und C gehören zu den sehr strengflüssigen aber zugleich sehr mageren. Sie sind zu bezeichnen als höchst strengflüssiger Thonsand, die sich, wie nahe gleich sie überhaupt sind, in Hinsicht der Strengflüssigkeit ordnen:

Am strengflüssigsten ist Thon A, dann folgt B, und merklich weniger strengflüssig ist C.

Bei den drei Thonen steht die Strengflüssigkeit im umgekehrten Verhältniss mit dem Bindevermögen. Ist Thon A am strengflüssigsten, so ist er auch gleichzeitig am magersten, und ist C am leichtflüssigsten, so ist er auch am bindendsten. Eigenschaften, die sich gemissermaassen *ergänzen*.

Will man solche Thone einer mehr maassgebenden Werthbestimmung, und dennoch basirt auf dieselbe Methode, unterwerfen, so möchte sich folgender Weg empfehlen. Man schlämmt den zu untersuchenden Thon, d. h. man sondert den thonigen Theil von dem sandigen durch Spülen mit Wasser.

Bischof bedient sich zum Schlämmen eines ähnlichen Apparates, wie er von Schulze angegeben. Statt des Champagnerglases wendet er Kolbenflaschen an.

Versuche mit einem bekannten Gemenge von Thon und Sand liessen ihn die Regeln und Bedingungen feststellen, bei deren Beobachtung Resultate erhalten werden, die sich annähernd zuverlässig (auf 1—2 p.C. genau) erwiesen, und die er daher für die Praxis genügend bezeichnet.

Nachdem der Sand durch *mehrmals* wiederholtes Schlämmen von dem Thone sorgfältigst gesondert, man sich augenscheinlich überzeugt, dass er möglichst thonund der abgeschlämmte Thon möglichst sandfrei, wird derselbe auf ein Filtrum gebracht und gewogen.

Wird der Sand unter der Lupe oder einer schwachen Vergrösserung des zusammengesetzten Mikroskops betrachtet, so zeigt sich dessen oryktognostische Beschaffenheit, ob er andere Theilchen, ob er Glimmer, Feldspath, Hornblende, Gyps etc. enthält, und ob er aus rundlichen oder scharfkantigen Theilen besteht. Beim Uebergiessen mit Säure zeigt sich, ob der Sand kohlensauren Kalk und Eisen enthält. Begnügt man sich mit einer *ungefähren* Bestimmung bis auf mehrere Procente, so kann man den Sand auch messen in einer graduirten Glasröhre, wobei jedoch Differenzen bis selbst zu 10 p.C., abhängig von der verschiedenen Gestalt der Sandtheilchen vorkommen.

Zur Erlangung des Thones werden die Abgüsse von den wiederholten Abschlämmungen in einem grossen Cy-

linderglase vereinigt, mit einigen Messerspitzen Salmiak versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abgiessen der geklärten Flüssigkeit wird der Rückstand auf ein doppeltes Filter gebracht und der Salmiak ausgewaschen. Dieser Thon zeigt, in dem Achatmörser zerrieben, nicht mehr das *mindeste* Knirschen, wenn auch zwischen die Zähne der Thon gebracht noch immer die Anwesenheit von Staubsand sich zu erkennen giebt.

So geschlämmt den genannten Thon A und den Sand gewogen, wurde im Mittel aus zwei Bestimmungen, wovon die eine 73 p.C. und die andere 74 p.C. ergab, 73,5 p.C. Sand gefunden.

Mit dem abgeschlämmten Thone die bezeichneten Cylinderpröbchen dargestellt, wurden sie vergleichend mit dem Normalthone wie oben geglüht:

Nr. 0 zeigte sich stark aufgebläht zu einem *grossblasigen* Sinter.

Nr. 1 war aufgebläht-sinterig; Nr. 2 glasirt; Nr. 3 wenig glasirt und zeigte sich etwas leichtflüssiger wie G. 1; Nr. 4 war kaum glasirt und zeigte sich srengflüssiger wie G. 1; Nr. 6 war körnig u. s. w.

Es ist demnach *die Strengflüssigkeit dieses abgeschlämmten Thones = etwa* 3½.

Das bezeichnete Abstäuben zeigte Pröbchen Nr. 5.

Der Thon A enthält demnach 26,5 *p.C. Thon von dem Bindevermögen* = 5 *und der Strengflüssigkeit* = 3½.

Dem mechanisch beigemengten Sande ist als dem leicht und überall ersetzbaren Bestandtheile *wenig* Werth beizulegen, im Gegentheil für die gewichtigsten Anwendungen ist er ein unerwünschter Begleiter.

Ebenso behandelt enthält der genannte Thon B im Mittel aus zwei Bestimmungen 30 *p.C. abgeschlämmten Thon von dem Bindevermögen* = 6 *und der Strengflüssigkeit* = 4.

Von zwei Schlämmversuchen gab jeder 70 p.C. Sand. Vergleichend geglüht verhielt sich Nr. 0, 1, 2 und 3 wie bei dem vorigen Thone, Nr. 4 war mehr glasirt und erschien gleich strengflüssig wie G. 1 u. s. w.

Ebenso behandelt enthält der genannte Thon C *im*

Mittel 27,5 p.C. (von 72 und 73 p.C.) *von dem Bindevermögen* = 6 *und der Strengflüssigkeit* = 3.

Nr. 0 war wenig aufgebläht zu einer weissen feinblasigen Porcellanmasse. Nr. 1 war *nicht* aufgebläht aber stark glasirt, Nr. 2 glasirt, Nr. 3 weniger und erschien gleich strengflüssig wie G. 1 u. s. w.

Zur Controle wiederholte der Verf. die Schlämmversuche mit drei Thonen, deren *chemisch* gebundene und *mechanisch* beigemengte Kieselsäure mit grosser Sorgfalt analytisch bestimmt wurden.

Die Thone (bez. G. H. und J.) sind aus der Pfalz, enthalten gerade *sehr verschiedene* Sandmengen, und übertreffen gleichfalls in der bezeichneten Prüfungshitze den Garnkirker Thon in Hinsicht der Strengflüssigkeit.

Die *ganze* Menge der Kieselsäure wurde in der gewöhnlichen Weise durch Aufschliessen etc. bestimmt.

Zur Ermittelung der *mechanisch* beigemengten Kieselsäure wurde 1 Grm. des bei 100° getrockneten Thonpulvers in einer Platinschale mit überschüssiger Schwefelsäure, welche mit etwas Wasser verdünnt war, volle 12 Stunden lang erhitzt, zuletzt bis zum Verdampfen des Hydrats. Man fügte alsdann Wasser zu, filtrirte und süsste den Rückstand, welcher aus Sand und abgeschiedener Kieselsäure bestand, gut aus. Der Rückstand wurde alsdann mit überschüssigem kohlensauren Natron 2—3 Mal andauernd so lange gekocht, bis auf Zusatz von Salmiak keine Trübung mehr entstand und der ungelöste Theil nach dem Abfiltriren heiss und *gut* ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Gefunden wurde in 100 Theilen bei:

Thon	G.		H.		J.	
Ganze Menge der Kieselsäure	47,42		53,88		66,75	
Kieselsäure als Sand	8,55		26,74		44,42	
Durch Schlämmen im Mittel aus zwei Bestimmungen	9,5	9 u. 10	27,0	26 u. 28	45,5	45 u. 46

Im Ganzen stimmen die mechanisch gefundenen Werthe für den Sand mit den analytisch erhaltenen, die übrigens

bei Wiederholungen auch nie genau zutreffen, gut überein, wenn auch sie im Durchschnitt stets etwas höher ausfielen, was seinen Grund in nachweislich beigemengten Thontheilchen hat. Anderwärts könnte es auch geschehen dass bei dem langen Kochen mit Schwefelsäure und wiederholtem Auskochen mit kohlensaurem Natron geringe Mengen von Staubsand sich lösten.

Bestimmt die Strengflüssigkeit der drei Thone, unmittelbar genommen, ist J der strengflüssigste, dann folgt H und dann G, was in Uebereinstimmung mit dem abnehmenden Sandgehalte und in diesem Falle mit den Mengen der Kieselsäure überhaupt steht.

Vergleichende Zusammenstellung der Resultate:

Bei Thon	G.	H.	und J.
	a) so unmittelbar geprüft		
ist das Bindevermögen	= völig 1.	= 0.	= nahezu 1.
ist die Strengflüssigkeit	am wenigsten strengflüssig.	weniger strengflüssig	am strengflüssigsten.
	b) geschlämmt		
an Thon in Procenten	90,5	73,0	54,5
ist das Bindevermögen *)	= 2.	= ½.	= 1.
ist die Strengflüssigkeit	= weniger als 3.	= etwa 1½.	= 3.

Vergleicht man *hiernach* die Thone unter sich, so steht H als 73procentiger Thon mit der Strengflüssigkeit = 1½ oben an, doch ist sein Bindevermögen nur ½, und tritt er in dieser Hinsicht gegen den Thon G, der 90procentig mit dem Bindevermögen = 2, *wesentlich* zurück, dessen Strengflüssigkeit aber = weniger als 3 ist. Unzweifelhaft der geringwerthigste ist der nur 54procentige Thon J mit der Strengflüssigkeit = und dem Bindevermögen = 1.

*) Die Thone wurden stark getrocknet durch vorherige Erhitzung eingesandt, wodurch sie an Bindevermögen eingebüsst hatten.

Es leuchtet ein, sagt der Verf., dass, je nachdem man die eine oder andere der Eigenschaften der Thone: Strengflüssigkeit, Bindevermögen oder Sandgehalt in den Vordergrund stellt, das Urtheil über die Güte anders ausfällt. Da wir es *nie* mit kieselsaurer Thonerde, sondern mehr oder weniger mit einem Gemenge derselben mit anderen Körpern zu thun haben, so ist der Maassstab für die Güte von feuerfesten Thonen stets ein relativer und je nach den sehr verschiedenen Anforderungen ein überhaupt durchaus verschiedenartiger.

Die Prüfung von Thonen hat daher die Aufgabe, die wesentlichen Eigenschaften vergleichend mit *wenigstens* verhältnissmässiger Zuverlässigkeit hinzustellen und es dem Consumenten zu überlassen, für seine Zwecke den relativ besten auszuwählen.

Wiewohl, fährt der Verf. fort, durch das Schlämmen für kieselreiche und strengflüssigere Thone, als der Garnkirker Normalthon, nach vorstehendem Verfahren die verschiedensten ihm bekannt gewordenen Thone nach *ein und derselben* Methode sich untersuchen liessen, so wird er fortfahren, durch immer neue Probeversuche den nicht unwichtigen Gegenstand weiter, sowie auch nach anderen Seiten, zu verfolgen. Erfahrungen Anderer oder gütige Bemerkungen, wird er im Interesse der Sache stets mit dem grössten Danke entgegennehmen.

Beschäftigt, die ausgezeichnetsten schottischen Thone unter einander und in Parallele mit einheimischen Thonen, die ihnen *gleich oder am nächsten* stehen, nach dem beschriebenen Verfahren vergleichend zu untersuchen, stellt er Industriellen, die Thone, sei es *unter sich* verglichen zu haben wünschen, oder wissen möchten, *welche Stelle* dieselben unter jenen einnehmen, anheim, Proben zukommen zu lassen unter der frankirten Adresse:

„Dr. Carl Bischof bei Ehrenbreitstein am Rhein“.

XLIII.

Ueber die Zusammensetzung des Ultramarins.

Die differenten Ansichten über die Constitution des künstlichen Ultramarins, welche neuerdings Breunlin (s. dies. Journ. LXVIII, 299) und Wilkens (s. dies. Journ. LXIX, 417) dargelegt haben, sind von Dr. A. Böckmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 212) einer kritischen und experimentellen Prüfung unterworfen worden und das Resultat derselben hat sich zu Gunsten Breunlin's herausgestellt.

Der Verf. hat mehrere Sorten blauen Ultramarins einer Fabrik, welche völlig frei von Eisen, Schwefelsäure, Chlor, Kalk, Magnesia und Kali waren, mit Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet, mit Salzsäure zerlegt, die Kieselsäure wie gewöhnlich unlöslich gemacht, im Filtrat Thonerde und Natron bestimmt und aus dem Rückstand mittelst Kalilauge Kieselsäure und Schwefel ausgekocht. Dann hinterblieb nur ein wenig weisser Thon (als Rückstand in der Analyse bezeichnet). Eine andere Probe diente zur voluminometrischen Bestimmung des durch Salzsäure frei gemachten Schwefelwasserstoffs. In einer dritten Probe wurde sämmtlicher Schwefel durch rauchende Salpetersäure oxydirt und als Schwefelsäure bestimmt. Aus dieser berechnete man den Schwefel und zog von diesem den als Schwefelwasserstoff gefundenen Schwefel ab; die Differenz repräsentirt dann denjenigen Schwefel, welcher bei der Zersetzung des Ultramarins durch Salzsäure in der Gestalt von präcipitirtem Schwefel zur Abscheidung gelangt. Die Resultate der Analysen von 4 Proben sind folgende:

	1.		2.		3.		4.	
Thonerde	28,82	28,67	29,32	29,64	25,88	25,85	26,79	26,93
Kieselsäure	38,89	38,94	37,64	37,52	37,96	37,28	36,77	36,57
Natrium	16,09	15,51	14,14	14,75	18,74	19,19	17,66	17,73
Natron	3,11	3,51	3,83	3,37	4,37	4,31	3,20	3,17
Schwefel (in HS)	2,08	2,09	2,00	2,07	2,38	2,56	2,22	2,21
Schwefel (als *lac sulph.*)	7,51	7,49	8,21	8,24	10,00	9,72	9,07	8,98
Rückstand (Thon)	2,90	3,26	4,31	4,60	0,94	0,91	3,79	3,85

Zieht man den unwesentlichen Gehalt von Thon ab, so ergeben die Zahlen aus 1, 3 und 4 ein Verhältniss zwischen $\dddot{Si}$, $\overline{\dddot{Al}}$ und $\dot{Na}$ wie es Breunlin in seiner Formel, $\dot{Na}_4\overline{\dddot{Al}}_4\dddot{Si}_6$, angenommen hat, und der Rest des Natrons bildet als Natrium mit sämmtlichem Schwefel gerade NaS_5. Die Zahlen der Analyse 4 stimmen im Thonerdegehalt mit Wilken's Zahlen zusammen.

Man darf nun wohl annehmen, dass das Natron-Thonerde-Silicat im Ultramarin keine constante Zusammensetzung hat, aber dass kein Natron im Silicat enthalten sei, wie Wilkens annimmt, sondern dass dasselbe theils mit unterschwefliger Säure, theils als Einfach-Schwefelnatrium vorhanden sei, dagegen sprechen sowohl die obigen Versuche des Verf., als auch das sonst bekannte Verhalten des Schwefels gegen Alkalien.

Bei der Temperatur, welche bei der Darstellung des Ultramarins angewendet wird, ist die Existenz des unterschwefligsauren Natrons undenkbar, dieses wird schon in mässiger Hitze bekanntlich in Sulfat und Quintisulfuret zerlegt ($4.\dot{Na}\ddot{\overline{S}} = 3\dot{Na}\dddot{S}$ und NaS_5). Auch die Versuche sprechen nur für die Anwesenheit eines Polysulfurets im Ultramarin. Uebergiesst man den Farbstoff mit starker Salzsäure, so entweicht Schwefelwasserstoff mit dem eigenthümlichen stechenden Geruch des Wasserstoffsupersulfids. Zerlegt man ihn durch verdünnte Salzsäure, so ist keine schweflige Säure in der Lösung zu entdecken, aber auch keine Pentathionsäure, was doch zu erwarten wäre, da $\ddot{S}$ und 2HS sich nicht unmittelbar in 3S und $2\dot{H}$ zersetzen

Die Titrirung mit Jod lässt hier auf die Anwesenheit des HS schliessen. Endlich spricht für die Anwesenheit des Fünffach-Schwefelnatriums im Ultramarin das Verhalten des grünen Ultramarins. Dieses betrachtet Breunlin als eine Verbindung desselben Thonerde-Natron-Silicats, welches im blauen Ultramarin enthalten ist, mit NaS_2. Erhitzt man das grüne zum schwachen Glühen an der Luft für sich oder unter Zusatz von Schwefel, so wandelt es sich in blaues um und Wasser zieht Natronsulfat aus. Erhitzt man das grüne Ultramarin mit Salmiak, so entweichen Ammoniak und Schwefelammon, es wird blau und Wasser zieht Chlornatrium aus. Letzteres geschieht auch, wenn trocknes salzsäurefreies Chlorgas mehrere Stunden lang über erwärmtes grünes Ultramarin geleitet wird, ohne dass Chlorschwefel dabei entsteht. Leitet man schweflige Säure über grünes Ultramarin und erhitzt stark, so wandelt es sich ebenfalls in blaues Ultramarin um und Wasser entzieht ihm Natronsulfat. In allen diesen Fällen wird ein Theil Natrium dem NaS_2 entzogen und es wirft sich der freigewordene Antheil Schwefel auf das übrige Sulfuret, um damit Quintisulfuret zu bilden. Wenigstens scheint dieses die einfachste Deutung der angeführten Thatsachen.

Schliesslich hat der Verf. Stölzel's Versuch (s. dies. Journ. LXVIII, 296) wiederholt und die Angabe, dass sich grünes und blaues Ultramarin beim Erhitzen im Wasserstoffstrom unter Abgabe von Schwefelwasserstoff entfärbe, bestätigt gefunden, obwohl Gentele sie bestreitet.

XLIV.

Verbindungen der polyatomischen Alkohole mit den zweibasischen Säuren.

Von

Desplats.

(Compt. rend. t. XLIX, p. 216.)

Die Verbindungen des Glycerins und der zuckerartigen Stoffe mit den einbasischen Säuren sind von Berthelot ausführlich untersucht worden, dagegen ist die Einwirkung der zweibasischen Säuren auf dieselben polyatomischen Alkohole noch wenig bekannt, dieselbe bietet aber besonderes Interesse durch die grosse Verschiedenheit und den sauren Charakter der meisten Verbindungen, welche auf solche Weise entstehen können.

Ich wählte als Ausgangspunkt bei dieser Untersuchung eine gut charakterisirte zweibasische Säure, die Weinsäure und einen dreiatomischen Alkohol, das Glycerin. Zwischen beiden können folgende Verbindungen angenommen werden: 1) eine saure Verbindung, gebildet aus 1 Aeq. Weinsäure und 1 Aeq. Glycerin unter Elimination von 2 Aeq. Wasser, dieselbe entspricht der Sulfoglycerinsäure Pelouze's; 2) eine saure Verbindung aus 2 Aeq. Weinsäure und 1 Aeq. Glycerin, unter Austreten von 4 Aeq. Wasser und 3) eine saure Verbindung aus 3 Aeq. Weinsäure und 1 Aeq. Glycerin unter Austreten von 6 Aeq. Wasser entstanden.

Ausserdem kann jede dieser 3 Kategorien von Verbindungen wieder mehrere andere saure Verbindungen in sich fassen, je nachdem das Glycerin mehr oder weniger Wasser bei seiner Vereinigung mit Weinsäure verliert.

1) *Glycerimonotartrinsäure*, $C_{14}H_{12}O_{16} = C_8H_6O_{12} + C_6H_8O_6 - 2HO$, einbasisch. Entsteht beim Erhitzen gleicher Theile Weinsäure und Glycerin während 4 Stunden auf 100°.

Das Kalksalz hat die Formel: $C_{14}H_{11}CaO_{16}$. (Dasselbe ist schon von Berzelius erhalten worden).

Das Barytsalz ist $C_{14}H_{11}BaO_{16}$.

Ich habe auch das Magnesia-, Blei-, Kupfer-, Zink- und Silbersalz dargestellt; sie sind alle löslich in Wasser und zersetzen sich in Berührung mit demselben langsam, wobei das Glycerin von Neuem die Elemente des Wassers fixirt und die Säure sich regenerirt. Diese Zersetzung wird befördert durch das Wasser des Baryts oder des Kalks.

2) *Glyceriditartrinsäure*, $C_{22}H_{16}O_{26} = 2(C_8H_6O_{12}) + C_6H_8O_6 - 4HO$, zweibasisch; entsteht durch fünfstündiges Erhitzen auf 100° gleicher Theile von Säure und Glycerin bei Gegenwart einer gewissen Menge Wasser.

Kalksalz, $C_{22}H_{14}Ca_2O_{26}$. Barytsalz, $C_{22}H_{14}Ba_2O_{26}$.

3) *Epiglyceriditartrinsäure*, $C_{22}H_{14}O_{24} = 2(C_8H_6O_{12}) + C_6H_8O_6 - 6HO$, einbasisch; unterscheidet sich von der vorigen nur durch 2 Aeq. Wasser weniger und eine entsprechende Verringerung der Basicität; sie entspricht dem Epidichlorhydrin Berthelot's und entsteht beim Erhitzen auf 140° während langer Zeit aus gleichen Theilen Säure und Glycerin.

Kalksalz, $C_{22}H_{13}CaO_{24}$. Barytsalz, $C_{22}H_{13}BaO_{24}$.

4) *Glyceritritartrinsäure*, $C_{30}H_{22}O_{38} = 3(C_8H_6O_{12}) + C_6H_8O_6 - 4HO$, vierbasisch. Bei Bildung dieser Verbindung liegt die Menge des eliminirten Wassers unter der normalen Menge von 6 Aeq., während ein entsprechender Theil der Basicität der Weinsäure erhalten bleibt.

Man erhält diese Säure durch Erhitzen der Glyceriditratrinsäure mit ihrem 25fachen Gewicht Weinsäure oder besser aus 1 Th. Glycerin mit 4 Th. Weinsäure und Erhalten der Temperatur auf 140° während 30 Stunden.

Kalksalz, $C_{30}H_{18}Ca_4O_{38}$. Barytsalz, $C_{30}H_{18}Ba_4O_{38}$.

Ich habe diese Formeln durch Verseifung der Salze controlirt.

XLV.
Zusammengesetzte Aether des Glykols.

Von

A. Lourenço.

(Compt. rend. t. L, p. 91.)

Die Untersuchungen von Würtz über die zweiatomischen Alkohole haben gezeigt, dass diese Verbindungen bezogen werden können auf 2 Mol. Wasser $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, in welchen 2 At. Wasserstoff ersetzt sind durch einen zweiatomischen Kohlenwasserstoff von der Formel C_nH_{2n}. Die zwei anderen Atome können ersetzt werden durch die Radicale von Säuren oder einbasischen Alkoholen, und auf solche Weise entstehen die zusammengesetzten Aether des Glykols.

Man kann diese Verbindungen durch verschiedene Verfahren erhalten; das folgende ist das leichteste zur Darstellung der zusammengesetzten Aether mit Säureradicalen.

Zusammengesetzte Aether mit einem einzigen Radical. Man erhält sie leicht durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Säure und Glykol in verschlossenen Röhren bis gegen 200°. Die folgende Gleichung, in welcher R das Radical der Säure bezeichnet, drückt die Entstehung der Aether aus:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\R\\H\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O.$$

Glykol. Säure. Zusammengesetzter Aether.

Man erhält nach dieser Methode die Aether sehr rein; ich habe folgende dargestellt.

Monoessigsaures Glykol, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Man erhitzt äquivalente Mengen von Glykol und reiner Essigsäure in zu-

geschmolzener Röhre einen Tag lang auf 200°, öffnet alsdann die Röhre und destillirt die Flüssigkeit, indem man das über 180° destillirende Product besonders auffängt, dasselbe ist, wie Eigenschaften und Analyse zeigten, das von Atkinson auf andere Weise dargestellte monoessigsaure Glykol.

Monobuttersaures Glykol, $C_6H_{12}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O_2$, auf gleiche Weise dargestellt, siedet gegen 220°. Farblose, ölige Flüssigkeit, die auf Papier einen ziemlich bleibenden Fleck erzeugt, unlöslich in Wasser, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, ziemlich deutlich nach Buttersäure riechend.

Monovaleriansaures Glykol, $C_7H_{14}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_5H_{10}O\\H\end{matrix}\right\}O_2$, eben so dargestellt, zeigt grosse Aehnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften mit dem vorigen, riecht nach Valeriansäure; ist farblos, ölig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, siedet bei 240°.

Die *Benzoësäure* gab auf dieselbe Art mit überschüssigem Alkohol behandelt dibenzoësaures Glykol (Würtz), ein Umstand, der vielleicht davon herrührt, dass diese Säure, indem sie im Glykol schmilzt, sich im Ueberschuss zu der sie umgebenden Flüssigkeit befindet, und dass das dibenzoësaure Glykol nicht durch überschüssiges Glykol zersetzt wird.

Aether mit zwei Radicalen derselben Säure. Die Aether dieser Art erhielt Würtz durch Einwirkung von Bromäthylen auf die Silbersalze; sie bilden sich auch durch Wirkung desselben Bromürs auf die in verdünntem Alkohol gelösten Kalisalze, aber durch das im Alkohol enthaltene Wasser zersetzt sich das Product theilweise.

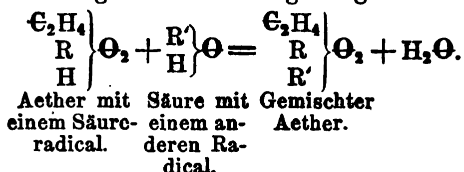
Diese Aether entstehen aber sehr leicht bei Einwirkung überschüssiger Säure auf Glykol oder auf den Aether mit einem einzigen Radical derselben Säure. Die Reaction tritt schwerer ein, weil das schon mit einem Säureradical verbundene Glykol viel weniger Affinität zu dem zweiten

hat. Ich habe dargestellt das diessigsaure Glykol von Würtz und das

Divaleriansaure Glykol, $C_{12}H_{22}O_4$ oder $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ 2(C_5H_9O) \end{matrix}\right\} O_2$.

Oelige Flüssigkeit, gegen 255° siedend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, zeigt viel Aehnlichkeit mit dem vorigen, besonders in seinen äusseren Eigenschaften.

Aether mit zwei verschiedenen Radicalen oder gemischte Aether. Diese Aether entstehen durch Behandlung des ein einziges Säureradical enthaltenden Glykoläthers mit einer anderen Säure nach dem oben beschriebenen Verfahren. Nennt man R und R′ die zwei Radicale, so kann die Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ R \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ R \\ R' \end{matrix}\right\} O_2 + H_2O.$$

Aether mit einem Säureradical. — Säure mit einem anderen Radical. — Gemischter Aether.

Es wurde auf solche Weise das essigbuttersaure Glykol erhalten, das Simpson durch Einwirkung des essigchlorwasserstoffsauren Glykols (Chloracetin) auf buttersaures Silberoxyd darstellte, sowie auch das essigbaldriansaure Glykol.

Essigbaldriansaures Glykol, $C_9H_{16}O_4$ oder $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_3O \\ C_5H_9O \end{matrix}\right\} O_2$.

Oelige, farblose, neutrale Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, siedet gegen 230°.

Alle diese Aether destilliren ohne Veränderung und erleiden durch Wasser eine ähnliche Zersetzung wie die zusammengesetzten Aether des Aethylalkohols oder die entsprechenden Glycerinverbindungen, d. h. sie spalten sich wie diese letzteren in Alkohole und in Säuren oder in intermediäre Verbindungen. Dieser letztere Umstand erklärt die Bildung des mehr oder weniger reinen monoessigsauren Glykols bei Einwirkung des Bromäthylens auf in verdünntem Alkohol gelöstes essigsaures Kali. Das entstehende Diacetat zersetzt sich theilweise durch Wir-

kung des Wassers, und das erhaltene Product zeigt eine veränderliche Zusammensetzung je nach der Concentration des Alkohols und der Dauer der Operation.

Die Salze, welche andere Fettsäuren mit Kali bilden, sind schwieriger zersetzbar durch Bromäthylen, in Folge ihrer geringeren Löslichkeit in verdünntem Alkohol. Das Endresultat ist übrigens dem soeben erwähnten analog.

XLVI.

Notizen.

1) *Verhalten der wasserfreien Benzoësäure gegen Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff.*

Um zu erfahren, ob die Zersetzung der Anhydride mit Chlorwasserstoff analog der mit Wasser sei, hat S. Mosling (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 303) einige Versuche angestellt.

Wenn Benzoësäureanhydrid in trocknem Chlorwasserstoff gelinde erwärmt wird, so destillirt Benzoësäure über, welche mit Chlorbenzoyl durchtränkt ist. Diese Umwandlung veranschaulicht sich durch die Gleichung:



$$C_{28}H_{10}O_6 + HCl = C_{14}H_6O_4 + C_{14}H_5O_2Cl.$$

Erwärmt man Benzoëanhydrid in trocknem Schwefelwasserstoff bei 130° lange Zeit, so findet man viel Benzoësäure und wenig gelbe Oeltropfen in der Vorlage, während der rosenrothe Retorteninhalt beim Erkalten erstarrt, nur schwierig in kochendem Alkohol sich löst und daraus farblose Krystalle abscheidet, die am besten aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt werden. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer in kaltem und kochendem Weingeist, leichter in Aether löslich und bestehen aus *Benzoylsupersulfid*, $C_{28}H_{10}O_4S_4$ oder $C_{14}H_5O_2S_2$.

				Berechnet.
C	60,4	61,4		61,3
H	3,7.	3,8		3,6
S	—	—	24,6	23,4
O	—	—	—	11'7

Bei 123° schmelzen die Krystalle und zersetzen sich wenige Grade darüber, indem sie rosenroth, dann grünlich, zuletzt dunkel werden. Salpetersäure und alkoholische Bleizuckerlösung zersetzen sie nicht, aber weingeistige Kalilösung in Benzoësäure und Kaliumpolysulfuret. Wie die Bildung derselben vor sich geht, lässt sich wegen Unkenntniss der Nebenproducte nicht genau angeben.

---

2) *Ueber die Entfärbung der blauen Jodstärke beim Erhitzen*

und das Wiederhervortreten ihrer Farbe beim Erkalten der Lösung hat E. Baudrimont (*Compt. rend. t. LI, p.* 825) Versuche angestellt, deren Resultate die folgenden sind:

1) Eine Lösung von Jodstärke bleibt blau, selbst beim Kochen, wenn sie stets überschüssiges Jod enthält.

2) Die Entfärbung der Jodstärke beruht auf einer Ausscheidung von Jod, dessen Dämpfe sich über der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln.

3) Das Wiederbläuen der Flüssigkeit beim Erkalten rührt von eintretender Absorption dieser Joddämpfe her, denn entfernt man durch Einblasen von Luft oder Kohlensäure die Joddämpfe von der Oberfläche der heissen Flüssigkeit, so bleibt die Jodstärke auch nach dem Erkalten farblos, ja sie wird sogar in der Kälte entfärbt, wenn man durch eine verdünnte Lösung derselben lange Zeit Luft oder Kohlensäure leitet.

Das Entfärben oder Wiederbläuen kann beliebig oft wiederholt werden, wenn nur der Joddampf nicht von der Flüssigkeit entweichen kann, wenn man also z. B. die Jodstärkelösung in einer zugeschmolzenen und nur zur Hälfte damit gefüllten Röhre erwärmt und erkalten lässt. Sie entfärbt sich aber selbst bei 100° nicht, wenn die Röhre ganz mit der Flüssigkeit angefüllt ist, so dass kein Joddampf aus der Flüssigkeit austreten kann.

Die braune Lösung des Bijodürs des Kaliums, welche nach der allgemeinen Annahme beim Auflösen von 1 Aeq. Jod in 1 Aeq. Jodkalium entstehen soll, entfärbt sich nach Baudrimont beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff vollständig und hinterlässt nur gewöhnliches Jodkalium, KJ, während der Schwefelkohlenstoff dabei die bekannte schöne violette Farbe von aufgelöstem Jod annimmt. Diess beweist, dass das Jod mit dem Jodkalium in der erwähnten braunen Lösung nicht verbunden sondern nur aufgelöst ist, weil es schon durch ein so einfaches Lösungsmittel daraus entfernt werden kann, ja es geht daraus hervor, dass der Schwefelkohlenstoff ein energischeres Lösungsmittel für Jod ist als das Jodkalium.

---

3) *Ueber oxalursaure Salze.*

Von den Salzen der Oxalursäure hat P. Waage einige untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 301).

Die Säure wurde aus Alloxan und Blausäure vermittelst kohlensaurer Alkalien gewonnen, und zwar zunächst das *Natronsalz*. Bei Zusatz des Natroncarbonats zu einer lauwarmen Lösung von Alloxan mit ein wenig Blausäure schied sich zuerst dialursaures Natron aus und aus der abgegossenen Flüssigkeit beim Abkühlen warzenförmige Krystalle des oxalursauren Natrons, $C_6H_3NaN_2O_8$, welche bei 100° nichts an Gewicht verloren. Das Salz ist in Wasser schwerer löslich als das Kalisalz.

Das *Kalksalz* krystallisirt beim Abkühlen einer mit Chlorcalcium vermischten Lösung des oxalursauren Kalis in farblosen Nadeln aus $C_6H_3N_2CaO_8 + 2\dot{H}$, die sich in 483 Th. Wasser von + 15° und in 20 Th. siedendem lösen.

Das *Barytsalz* wird auf ähnliche Art wie das vorige dargestellt und hat analoge Eigenschaften. Die Krystalle verlieren ihr Wasser (2 At.) erst bei 130° vollständig und lösen sich in 633 Th. Wasser von 90° und in 55 Th. kochendem.

Der Niederschlag, den Barytwasser in oxalsauren Salzen erzeugt, löst sich leicht in Essigsäure; beim Erwärmen der Lösung scheidet sich oxalsaurer Baryt aus.

---

4) *Ueber die feste Kohlensäure.*

Von A. Loir u. Ch. Drion.

(Compt. rend. t. LII, p. 748.)

In einer der Pariser Academie den 2. Juni 1860 eingereichten Notiz haben wir angegeben, dass die Kohlensäure unter gewöhnlichem Druck flüssig gemacht werden kann, wenn sie bis zu der Temperatur abgekühlt wird, welche in der Leere verdampfendes flüssiges Ammoniak erzeugt. Durch einige Abänderungen des Versuchs konnten wir die Kohlensäure auch im festen Zustand erhalten, und zwar mit Hülfe eines sehr einfachen Apparates.

Wenn man flüssiges Ammoniak in einen Glasballon bringt, der mit einer guten Luftpumpe in Verbindung ist, während zwischen beiden Apparaten ein Gefäss eingeschaltet ist, das mit Schwefelsäure getränkte Coks enthält, so sinkt die Temperatur der Flüssigkeit schon bei den ersten Kolbenzügen sehr bedeutend. Dieselbe beginnt bei —81° C. fest zu werden, erstarrt bald vollkommen, und es sinkt die Temperatur bis —89°, wenn die Luftpumpe gestattet, bis auf 1 Mm. auszupumpen. Diese Grenze genügt, um Kohlensäure bei gewöhnlichem Druck flüssig zu machen. Lässt man einen Strom trockner Kohlensäure durch ein U förmiges in Ammoniak befindliches Rohr gehen, so wird die Kohlensäure flüssig, man erhält aber nur sehr wenig, da die Temperatur nur einige Grad tiefer liegt als die der Sättigung entsprechende.

Vermehrt man dagegen den Druck nur um sehr wenig, so geht der Versuch sehr leicht und man erhält in sehr kurzer Zeit beträchtliche Mengen fester Kohlensäure. Zu dem Zwecke bringt man in eine umgekehrte Glasglocke 150 C.C. flüssiges Ammoniak. Auf die Ränder dieser Glocke ist eine metallene Fassung gekittet, auf welche eine Platte mit zwei Oeffnungen genau passt. In der centralen Oeffnung ist eine unten geschlossene und bis auf den Boden der Glocke reichende Glasröhre befestigt, in der andern eine mit der Luftpumpe verbundene Röhre. Die Kohlensäure erhält man durch Erhitzen eines mit ge-

trocknetem doppelt-kohlensauren Natron gefüllten kupfernen Kolbens, in dessen Hals sich Chlorcalciumstücken befinden. Der Kolben ist durch ein Bleirohr mit der in das flüssige Ammoniak tauchenden Röhre einerseits, andererseits mit einem kleinen Manometer mit comprimirter Luft in Berührung gesetzt. — Nachdem die Luft aus dem Apparate ausgetrieben worden, und die Temperatur bis nahe zum Erstarren des Ammoniaks abgekühlt worden ist, erhitzt man den Kolben, während man das Manometer beobachtet und den Druck auf 3—4 Atmosphären zu erhalten sucht. Es erscheinen an den Wänden der inneren Röhre bald durchsichtige Krystalle, deren Menge sich rasch vermehrt, so dass nach einer halben Stunde das ganze in das Ammoniak tauchende Stück des Rohres innerlich mit einer dicken Krystallschicht (ungefähr 25 Grm.) bedeckt ist. Man kann alsdann den Versuch beendigen und den Apparat auseinander nehmen.

Die auf solche Weise erhaltene Kohlensäure stellt eine farblose Masse, so durchsichtig wie Eis, dar; sie kann mit einem Glasstab leicht von der Röhrenwand abgelöst werden, und trennt sich dabei in würfelförmige Krystalle mit 3—4 Mm. Seitenlänge.

Diese Krystalle verdunsten an der Luft langsam ohne allen Rückstand, auf der Hand erregen sie augenblicklich kein Gefühl von Wärme oder Kälte und lassen sich mit den Fingern schwer fassen, da sie unter schwachem Druck entweichen, wie wenn sie mit einer fettigen Substanz umhüllt wären. Hält man aber einen Krystall zwischen den Fingern fest, so empfindet man ein unerträgliches brennendes Gefühl.

Ein Theil fester Krystalle wurde in eine Glasröhre gebracht, die mit einer mit Quecksilber gefüllten Glocke in Verbindung stand, sie verdampften ohne Rückstand und gaben durch Kali völlig absorbirbares Kohlensäuregas.

Mit Aether in einem kleinen Porcellantiegel gemischt gaben die Krystalle eine Temperatur von —81° C.

Das flüssige Ammoniak war nach Bussy's Methode dargestellt, nämlich durch Einleiten von Ammoniakgas in einen mit flüssiger schwefliger Säure umgebenen Ballon,

während durch die Luftpumpe die Verdunstung der schwefligen Säure beschleunigt wurde. Man erhält auf diese Weise ohne Mühe 2 Deciliter flüssiges Ammoniak in weniger als 2 Stunden.

Die Temperaturen wurden mit einem Alkoholthermometer gemessen, auf dem zwei feste Punkte angegeben waren, nämlich der Schmelzpunkt des Eises und des Quecksilbers.

---

5) *Ueber die Trennung des Goldes und Platins von Zinn und Antimon auf nassem Wege. Reduction des Eisenchlorids durch Platin.*

Von A. Béchamp u. C. Saintpierre.

(Compt. rend. t. LII, p. 757.)

Essigsaures Eisenoxydul reducirt die Chloride des Goldes und Platins unter Abscheidung der Metalle, während Antimonchlorür und Zinnchlorid selbst beim Kochen davon sowie von Eisenchlorür nicht reducirt werden, so dass man sehr gut qualitativ Gold und Platin bei Gegenwart dieser Chlorüre durch essigsaures Eisenoxydul fällen kann. Man kann sogar aus einer Auflösung, welche Gold, Zinn, Antimon und Platin enthält das Gold durch Eisenchlorür ziemlich genau quantitativ ausfällen, wie folgende Bestimmungen zeigen:

Mischungen	Gesuchtes Gold 1,18 p.C.
Gold und Zinn	Gefundenes Gold 1,17 „
Gold und Zinn	„ „ 1,11 „
Gold, Antimon und Zinn	„ „ 1,20 „
Gold, Platin, Antimon und Zinn	„ „ 1,29 „
Gold, Platin, Antimon und Zinn	„ „ 1,18 „

Als wir aber dann aus dem Filtrat das Platin durch essigsaures Eisenoxydul zu fällen versuchten, stellten sich mehrere Schwierigkeiten ein, so fanden wir z. B. immer sein Gewicht viel zu gering. Die genauere Betrachtung der merkwürdigen Eigenschaften des Platins, namentlich aber der Umstand, dass sein Chlorür nicht von Eisenchlorür reducirt wird, brachte uns auf die Vermuthung, dass

das Platin reducirend wirken könne, und in der That reducirt es das Eisenchlorid zu Chlorür, während es selbst dabei zu Chlorid gelöst wird.



$$Pt + 2Fe_2Cl_3 = PtCl_2 + 4FeCl.$$

Wir fanden desshalb zu wenig Platin, weil sich beim Behandeln mit Salzsäure zur Entfernung des mitgefällten Eisenoxyds stets ein Theil desselben in Folge einer umgekehrten Reaction wieder auflöste. Zur weiteren Nachweisung dieser unerwarteten Eigenschaft des Platins machten wir folgende Versuche.

1) 10 C.C. Platinchlorid, 0,117 Grm. Platin enthaltend, wurden mit essigsaurem Eisenoxydul reducirt. Am andern Tage setzte man Eisenchlorid und ein wenig Salzsäure zu, nach 2—3stündigem Kochen war alles Platin wieder gelöst.

2) 5 C.C. desselben Chlorids, 0,0585 Grm. Pt enthaltend, und ebenso reducirt, und das gefällte Metall sofort mit Eisenchlorid behandelt. Nach 10 Minuten Sieden war alles wieder gelöst.

3) 0,291 Grm. Platinschwamm (durch Glühen aus Platinsalmiak erhalten) wurde im Sandbad mit einer durch Salzsäure angesäuerten Eisenchloridlösung erwärmt und durch Zusatz von Salzsäure immer dasselbe Volum erhalten. Nach 18—20stündiger Einwirkung zwischen 80° und dem Siedepunkt der Mischung war alles Platin gelöst.

4) 0,05 Grm. Platinschwarz (nach Liebig's Verfahren dargestellt) blieb bei längerem Kochen mit der von uns angewendeten Salzsäure ungelöst, löste sich aber nach 12stündigem Kochen in Eisenchlorid vollständig.

5) Ein Platinblech mit Salzsäure, dann Schwefelsäure gereinigt und geglüht wog 3,294 Grm., nachdem es während 21 Stunden mit Eisenchlorid gekocht worden war, wog es 3,243, hatte also um 0,051 Grm. abgenommen.

Das Platin wird also unter sonst gleichen Umständen um so schwieriger gelöst, je weniger zertheilt, je dichter es ist.

Die angewendete Salzsäure und das Eisenchlorid enthielt kein freies Chlor, und um die Lösung des Platins

nicht zufälligem Chlor zuschreiben zu können, überzeugten wir uns jedes Mal durch Ferridcyankalium, dass ein Theil Eisenchlorid zur Chlorür reducirt war.

Das Eisenchlorid war durch Einleiten von Chlor in Eisenchlorür bereitet und gab mit Cyanid weder einen Niederschlag noch eine blaue Färbung.

Das Platinchlorid wird von Eisenchlorür also desshalb nicht reducirt, weil das Platin in diesem Falle ein kräftigeres Reductionsmittel ist als das Eisenchlorür.

---

6) *Preisaufgabe.*

Die Gesellschaft der Künste und Wissenschaften (*Société des arts et sciences*) zu Utrecht hat folgende chemische Preisaufgabe gestellt:

> Die Gesellschaft verlangt, dass die Atomgewichte von mindestens zwei Elementen, vorzugsweise von solchen, über welche Stas noch keine Untersuchungen veröffentlicht hat, auf das Genaueste (*de la manière la plus rigoureuse*) und nach so viel als möglich abgeänderten Methoden bestimmt werden sollen.

Der Preis einer genügenden Lösung der Aufgabe ist eine goldene Medaille von 300 fl. holländ. (600 Fr). Die Arbeiten können französisch, holländisch, deutsch (mit lateinischen Lettern) englisch oder lateinisch geschrieben sein. Sie sollen frankirt vor dem 30. November 1862 an den Secretär der Gesellschaft, Herrn Dr. J. W. Gunning in Utrecht, eingesendet werden. Sie sollen von anderer Hand als der des Verf. geschrieben und mit einem versiegelten Zettel, den Namen des Verf. enthaltend, versehen sein. Der Termin bleibt aber auch offen bis zum 30. November 1863.

XLVII.
Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffs und der einfachen Salzbildner.

Von

C. F. Schönbein.

I.
Ueber das Verhalten des Chlors, Broms und Jods zum wässrigen Ammoniak und den alkalischen Oxyden.

Allgemein wird angenommen, dass das Chlor dem wässrigen Ammoniak Wasserstoff entzieht und dadurch den Stickstoff aus dieser Verbindung frei mache unter Bildung von Chlorammonium. Nach meinen Beobachtungen finden jedoch hierbei noch einige andere Vorgänge statt, welche ich nirgends erwähnt finde.

Fügt man zu Chlorwasser so viel wässriges Ammoniak, dass das Gemisch das Curcumapapier merklich stark bräunt, so vermag es für sich allein doch noch die Indigolösung zu zerstören, den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen und im Ueberschuss angewendet wieder zu entfärben, die frische Guajaktinctur aufs Stärkste zu bläuen, überhaupt alle Wirkungen der alkalischen Hypochlorite hervorzubringen, wie sie auch, falls kein merklicher Ueberschuss von Ammoniak vorhanden ist, den Geruch und Geschmack dieser Salze zeigt. Sich selbst überlassen, verliert die Flüssigkeit unter noch merklicher Entbindung von Stickgas diese Eigenschaften, langsamer in der Kälte, rascher bei erhöhter Temperatur.

Diese Thatsachen allein schon machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass unter den erwähnten Umständen ein Hypochlorit entstehe; dazu kommt aber noch Folgendes. Wird die frisch bereitete Flüssigkeit mit Wasserstoffsuperoxyd vermischt, so tritt sofort eine merklich starke Entwickelung von Sauerstoffgas ein, und hat nun das Gemisch die Fähigkeit verloren, die Indigolösung zu

zerstören, den Jodkaliumkleister zu bläuen u. s. w. Meinen früheren Versuchen gemäss werden die Hypochlorite durch das Wasserstoffsuperoxyd unter stürmischer Sauerstoffentwickelung zu Chlormetallen reducirt, wesshalb sie auch augenblicklich ihre Bleichkraft u. s. w. einbüssen; da sich nun unsere Flüssigkeit in dieser Beziehung wie Kalihypochlorit u. s. w. verhält, so zweifle ich nicht daran, dass bei der Einwirkung des Chlors auf wässriges Ammoniak auch unterchlorigsaures Ammoniak gebildet werde. Da zur Erzeugung der Säure dieses Salzes Sauerstoff nöthig ist, so muss derselbe nach den heutigen Vorstellungen aus dem Wasser stammen und desshalb angenommen werden, dass gleiche Aequivalente von Chlor, Ammoniak und Wasser in Chlorammonium und unterchlorigsaures Ammoniumoxyd sich umsetzen. Dass ich mir den Vorgang anders deute, ist unnöthig zu sagen.

Es lässt sich nun fragen, wie es komme, dass ein anderer Theil von Chlor und Ammoniak in Stickgas, Chlorammonium und Salzsäure umgesetzt werde. Hierauf ist zu antworten: Da die wässrige Lösung des direct dargestellten unterchlorigsauren Ammoniumoxyds in Stickgas, Chlorammonium und freie Salzsäure zerfällt gemäss der Gleichung $3NH_4O, ClO = 2N + NH_4Cl + 2HCl + 6HO$, und die in Rede stehende Flüssigkeit sich ebenso verhält, so wird hieraus wahrscheinlich, dass die Entwickelung des Stickgases, welche beim Vermischen des Chlors mit wässrigem Ammoniak stattfindet, eine secundäre sei, d. h. dieser Stickstoff nicht unmittelbar durch das Chlor aus dem Ammoniak entbunden werde, sondern in Folge der Umsetzung unterchlorigsauren Ammoniumoxyds auftrete, welche um so rascher erfolgt, je höher die Temperatur der Flüssigkeit ist.

Dass sich bei der Einwirkung des Chlors auf das wässrige Ammoniak auch noch einiges Chlorat bildet, geht aus der Thatsache hervor, dass das aus wässrigem Chlor und Ammoniak erhaltene Gemisch, so lange sich selbst überlassen, bis es sein Bleichvermögen eingebüsst hat, noch die Fähigkeit besitzt, mit Salzsäure versetzte Indigolösung zu zerstören.

Fügt man zu Bromwasser so viel wässriges Ammoniak, dass das Gemisch deutlich alkalisch reagirt, so zeigt dasselbe alle die Eigenschaften der mit Chlor erhaltenen Flüssigkeit: Bleichvermögen u. s. w., und ich will nicht unterlassen beizufügen, dass dieselben beim Vermischen mit Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls verloren gehen unter Entbindung von Sauerstoffgas. Hieraus erhellt, dass beim Zusammentreffen des Broms mit wässrigem Ammoniak Vorgänge stattfinden, ganz analog denen, welche bei der Einwirkung des Chlors auf Ammoniak Platz greifen.

Das Verhalten des Jodwassers zum Ammoniak gleicht durchaus demjenigen des Chlors oder Broms. Bringt man zu Jodwasser so viel wässriges Ammoniak, dass die entfärbte Flüssigkeit das Curcumapapier merklich stark bräunt, so besitzt dieses Gemisch anfänglich die Fähigkeit, Indigolösung zu zerstören, den Jodkaliumkleister auf das Tiefste, ja sogar den reinen Kleister stark zu bläuen. Sich selbst überlassen, verliert die Flüssigkeit diese Eigenschaften, und zwar bei höherer Temperatur rascher als bei niederer, in der Siedhitze beinahe augenblicklich. Ebenso zerstört Wasserstoffsuperoxyd dieses oxydirende Vermögen unter noch sichtlicher Entbindung von Sauerstoffbläschen. Vermag das Gemisch für sich allein weder den reinen noch jodkaliumhaltigen Kleister mehr zu bläuen, so thut es diess noch bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure, was die Anwesenheit eines Jodates anzeigt.

Auf die näheren bei der Einwirkung des Jodwassers auf das wässrige Ammoniak stattfindenden Vorgänge werde ich zurückkommen, nachdem wir das Verhalten des Jods zum gelösten Kali kennen gelernt haben, und einstweilen sei hier nur so viel bemerkt, dass bei Anwendung einer möglichst concentrirten wässrigen Jodlösung auch kleine Mengen des sogenannten Jodstickstoffs gebildet werden.

Alle chemischen Lehrbücher besagen, dass gleiche Aequivalente Jods und gelösten Kalis sofort in Jodkalium und Kalijodat sich umsetzen; die nachstehenden Angaben werden jedoch zeigen, dass bei der Einwirkung jener Substanzen auf einander Vorgänge stattfinden, welche meines Wissens bis jetzt der Beachtung der Chemiker entgangen,

und, wie man sofort sehen wird, denen durchaus ähnlich sind, die bei der Reaction des gelösten Jods auf das Ammoniak Platz greifen.

Tröpfelt man zu einer möglichst concentrirten wässrigen Jodlösung so viel gelösten Kalis, dass dieselbe nicht nur vollständig entfärbt erscheint, sondern auch noch deutlich alkalisch reagirt, also noch weiteres Jodwasser augenblicklich entfärben würde, so besitzt sie nichts desto weniger noch das Vermögen, für sich allein den reinen Kleister merklich stark und noch tiefer den jodkaliumhaltigen zu bläuen, wie sie auch die Jodkaliumlösung zu bräunen, die Indigotinctur zu zerstören und überhaupt alle die Wirkungen des mit Ammoniak entfärbten Jodwassers nachzuahmen vermag. Je niedriger die Temperatur der besagten Flüssigkeit ist, um so langsamer büsst sie diese Eigenschaften ein, während dieselben in der Siedhitze rasch verloren gehen. Bemerkenswerth ist auch noch der eigenthümliche Geruch der frisch bereiteten Flüssigkeit, welcher von demjenigen des Jods sich unterscheidet, etwas Safranähnliches hat und langsamer in der Kälte, rascher bei höherer Temperatur verschwindet.

Führt man in sehr concentrirte Kalilösung merklich weniger fein zertheiltes Jod ein, als davon zur Umsetzung beider Substanzen in Jodkalium und Jodat erforderlich ist, z. B. auf zwei Aequivalente Kali nur ein Aequivalent Jod, waltet also Ersteres noch so stark vor, dass die Lösung weitere Mengen Jod rasch aufnehmen würde, so wird sie anfänglich doch nicht ganz farblos, sondern gelb sein und den erwähnten safranähnlichen Geruch zeigen. In diesem Zustande besitzt die Flüssigkeit in verstärktem Grade alle die Eigenschaften, welche dem mit Ammoniak oder Kali versetzten Jodwasser zukommen; sie bläut für sich allein den reinen und noch stärker den jodkaliumhaltigen Kleister, zerstört die Indigotinctur u. s. w. Sich selbst überlassen, entfärbt sie sich unter Ausscheidung von Kalijodat, und zwar um so langsamer, je niedriger die Temperatur, in der Siedhitze beinahe augenblicklich, wobei der Safrangeruch augenblicklich verschwindet, wie auch die übrigen oxydirenden Eigenschaften des frisch be-

reiteten Gemisches. Wird letzterem in gehöriger Menge Wasserstoffsuperoxyd beigemischt, so findet eine stürmische Entwickelung von Sauerstoffgas statt unter augenblicklicher Entfärbung der Flüssigkeit, wie dieselbe auch sofort ihre Bleichkraft u. s. w. einbüsst. Sie verhält sich nun so, als ob sie längere Zeit sich selbst überlassen oder erhitzt worden wäre, mit dem einzigen aber wichtigen Unterschiede, dass dieselbe, alles Uebrige sonst gleich, weniger Kalijodat oder mehr Jodkalium enthält, als das spontan oder durch Erhitzung veränderte Gemisch.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass beim Zusammentreffen des Jods mit gelöstem Kali ausser einem Jodmetall und Jodat noch eine andere und zwar kräftig oxydirende Jodverbindung entsteht. Für die Beantwortung der Frage, was diese Verbindung sei, scheint mir das Verhalten des Chlors zum gelösten Kali einen sichern Anhaltepunkt zu gewähren; denn man hat allen Grund anzunehmen, dass bei der Einwirkung beider Substanzen auf einander erst Chlorkalium und Kalihypochlorit entstehe und letzteres Salz, je nach Umständen, rascher oder langsamer in Chlormetall und Kalichlorat sich umsetze, gemäss der Gleichung $3KO,ClO = 2KCl + KO,ClO_5$, was selbstverständlich zu dem Endergebniss führt, dass aus 6 Aeq. Chlor und 6 Aeq. Kali 5 Aeq. Chlorkalium und 1 Aeq. Kalichlorat gebildet werden.

Bei der sonstigen Aehnlichkeit des Jods mit dem Chlor ist es daher nicht unwahrscheinlich, dass es, wie eine unterchlorige, so auch eine unterjodige Säure, somit Hypojodite gebe, und diesen Salzen, wie den entsprechenden Hypochloriten, ein ausgezeichnetes oxydirendes Vermögen zukomme, dass jene Salze aber unter sonst gleichen Umständen viel rascher in Jodmetalle und Jodate sich umsetzen, als die Hypochlorite in die entsprechenden Chlorverbindungen, und eben in dieser raschen Umsetzung der Grund liege, wesshalb bis jetzt noch keine unterjodigsauren Salze haben dargestellt werden können.

Gehen wir von dieser Annahme aus, so würde beim Zusammentreffen des Jods mit gelöstem Kali u. s. w. erst Jodkalium und Kalihypojodit sich bilden, letzteres aber

dem grösseren Theile nach schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch in Jodmetall und Jodat sich umsetzen. Von dem Hypojodit würde die erwähnte gelbe Färbung, wie auch der eigenthümliche Geruch der in Rede stehenden Flüssigkeit herrühren, und ebenso wäre dem gleichen Salze auch das oxydirende Vermögen, Bleichkraft u. s. w. zuzuschreiben. Die in der Kälte langsamer, in der Wärme rascher erfolgende Entfärbung der gleichen Flüssigkeit, wie auch der Verlust ihres Geruches, Bleichvermögens u. s. w. beruhte natürlich auf der Umsetzung des Hypojodits in Jodmetall und Jodat, welche Salze farblos und geruchlos sind, wie sie auch für sich allein keine Bleichkraft besitzen.

Die Vermuthung, dass unter den erwähnten Umständen Kalihypojodit gebildet werde, wird für mich durch das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu dem frisch aus Jod und Kalilösung erhaltenen Gemisch zur Gewissheit erhoben. Wie bereits erwähnt, werden die Hypochlorite durch HO_2 unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases augenblicklich zu Chlormetallen reducirt, und da die mit Jod versetzte Kalilösung gerade so sich verhält, so ist kaum daran zu zweifeln, dass in ihr ein dem Kalihypochlorit entsprechendes Salz vorhanden sei, welches durch HO_2 zu Jodkalium reducirt wird. Ich will hier nicht unbemerkt lassen, dass nach meinen Versuchen das Wasserstoffsuperoxyd gegen die gelösten Chlorate, Bromate und Jodate vollkommen gleichgültig sich verhält.

Schon Balard hat gefunden, dass ähnlich dem Chlor auch das Brom mit gelösten Alkalien Bleichflüssigkeiten hervorbringt, und vermuthete desshalb, dass es unterbromigsaure Salze gebe. Meine Versuche zeigen, dass besagte Flüssigkeiten, vermischt mit Wasserstoffsuperoxyd, sofort ihre Bleichkraft verlieren unter stürmischer Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, welche Thatsache durchaus zu Gunsten der Balard'schen Annahme spricht.

Einige der oben erwähnten Eigenschaften der frisch mit Jod versetzten Kalilösung sind allerdings höchst sonderbar, zu welchen vor allen ihre Fähigkeit gehört, schon für sich allein den reinen Kleister zu bläuen.

Nach der Annahme der Chemiker kann neben freiem gelösten Kali u. s. w. kein freies Jod bestehen, und in der That vermag obigen Angaben zufolge unsere alkalische Flüssigkeit noch weiteres Jod aufzunehmen, z. B. tief gelbbraunes Jodwasser augenblicklich zu entfärben. Nichtsdestoweniger besitzt sie aber im frischen Zustande das Vermögen, den Stärkekleister zu bläuen. Woher soll nun das zu dieser Färbung nöthige freie Jod kommen? Eben so schwierig scheint mir die Erklärung der Thatsache zu sein, dass die frisch bereitete alkalische Flüssigkeit gelöstes Jodkalium bräunt und desshalb den mit diesem Salze versetzten Kleister noch tiefer als den reinen bläut. Diese Bräunung der Jodkaliumlösung oder die tiefere Bläuung des Jodkaliumkleisters müsste doch, sollte man meinen, von einer Jodausscheidung herrühren. Wie kann aber Jod neben freiem gelösten Kali ausgeschieden, und wodurch soll diese Abtrennung bewerkstelligt werden? Dazu kommt noch, dass man annehmen muss, es sei in der alkalischen Flüssigkeit schon Jodkalium enthalten, wesshalb sich fragen lässt, warum das von aussen kommende Jodmetall eher, als das gleiche bereits in der Flüssigkeit vorhandene Salz zersetzt werden soll. Diese Fragen vermag ich jetzt noch nicht zu beantworten; es dürften jedoch die Thatsachen, von welchen in einem folgenden Abschnitte die Rede sein wird, zur Lösung dieser chemischen Räthsel Einiges beitragen. So viel ist jedenfalls jetzt schon sicher, dass das bei der Einwirkung des Jods auf Kalilösung entstehende eminent oxydirende Salz (Kalihypojodit) bei den erwähnten so paradox erscheinenden Reactionen die Hauptrolle spielt.

Kommen wir nun auf das Verhalten des Jods zum wässrigen Ammoniak zurück, das, wie wir gesehen haben, demjenigen des gleichen Stoffes zum gelösten Kali durchaus gleicht. Wenn es daher ein Kalihypojodit giebt, so besteht auch ein ihm entsprechendes Ammoniaksalz, welches in Jodammonium und ein Jodat sich umzusetzen vermag, in Folge dessen es sein Bleichvermögen u. s. w. einbüsst. Wie bereits erwähnt, wirkt auf das frisch aus Jodwasser und Ammoniak bereitete Gemisch zugefügtes

Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich oxydirend ein unter noch sichtlicher Entbindung von Sauerstoffgas. Um diese Reaction augenfälliger zu machen, füge man zu verdünnter, durch Jod tief gefärbter Jodkaliumlösung so viel wässriges Ammoniak, dass sie noch nach Letzterem riecht. Es wird die von dem entstandenen Jodstickstoff abfiltrirte gelb gefärbte Flüssigkeit ein starkes Bleichvermögen, wie auch alle die Eigenschaften des mit Ammoniak entfärbten Jodwassers in einem ausgezeichneten Grade besitzen. Beim Vermischen derselben mit Wasserstoffsuperoxyd tritt sofort eine stürmische Entbindung von Sauerstoffgas ein, welche eine augenblickliche Zerstörung der Bleichkraft u. s. w. zur Folge hat. Die hierdurch farblos gewordene Flüssigkeit, für sich allein gegen den reinen Kleister unwirksam, bläut denselben bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure auf das Tiefste, was deutlich genug die Anwesenheit von Jodmetall und Jodat beurkundet. Die Aehnlichkeit des Verhaltens des Jods zum Ammoniak und Kali ist somit auch in dieser Beziehung so vollständig, dass an dem Bestehen eines unterjodigsauren Ammoniumoxyds kaum gezweifelt werden dürfte. Es wird aber wohl überhaupt angenommen werden können, dass beim Zusammentreffen des Chlors, Broms und Jods mit irgend einer alkalischen Lösung Chlormetall u. s. w. und Hypochlorit u. s. w. entstehen, und die Chlorate u. s. w. erst aus der Umsetzung der Hypochlorite u. s. w. entspringen, jene Salze also immer secundäre Bildungen sind.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass nach meinem Dafürhalten die Entstehung des sogenannten Jodstickstoffs mit der Bildung des unterjodigsauren Ammoniumoxyds zusammenhängt, in der Weise nämlich, dass jene fulminirende Verbindung aus der Umsetzung des letztgenannten Salzes hervorgeht. Nimmt man an, der sogenannte Jodstickstoff sei $NJ_3 + NH_3$, so würden $3NH_4O, JO$ in $NJ_3, NH_3 + NH_3 + 6HO$ umsetzen; da sich aber bei der Einwirkung des Jods auf wässriges Ammoniak immer auch Jodat bildet und wir dieses Salz ebenfalls als aus Hypojodit entstanden betrachten, so müssen wir annehmen, dass Letzteres eine doppelte Umsetzung erleide

die eben erwähnte und diejenige, bei welcher aus $3NH_4O, JO$ ein Aequivalent NH_4O, JO_5 und 2 Aeq. NH_4J enstünden. Den Grund, wesshalb das genannte unterjodigsaure Salz zum Theil auf die eine, zum Theil auf die andere Weise sich umsetzt, wüsste ich freilich nicht anzugeben; indessen giebt es in der Chemie eine Menge Umsetzungsfälle ähnlicher Art, worüber man auch noch keine Erklärung zu geben vermag.

II.

Ueber das Vermögen des Jodkaliums, freies Jod gegen die Einwirkung freien Kalis zu schützen.

Man sollte glauben, dass gleiche Mengen in Wasser gelösten Jods auch gleiche Mengen Kalis zur Entfärbung erforderten, ob die Jodlösung rein, ob mit Stärkekleister oder Jodkalium versetzt sei; nachstehende Angaben werden jedoch zeigen, dass die Sache anders sich verhalte. Vor der Beschreibung meiner dessfallsigen Versuche will ich bemerken, dass die dabei angewendete Jodlösung mit Jod gesättigtes Wasser war, der Kleister 1 p.C. Stärke und die Kalilösung 10 p.C. KO enthielt. Ein Tropfen Kalilösung zu 10 Grm. des gelbbraunen Jodwassers gesetzt, entfärbt diese Flüssigkeit nicht nur vollständig, sondern macht sie auch alkalisch reagirend. 10 Grm. der Jodlösung mit der gleichen Menge Kleister versetzt, liefert ein bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläutes Gemisch, welches zu seiner vollständigen Entfärbnng vier Tropfen unserer Kalilösung erheischt. Ein Gemisch von 10 Grm. Jodwasser und eben so viel Kleister, dem ein Decigramm Jodkalium beigefügt worden, braucht zu seiner Entbläu-40 Tropfen Kalilösung, das gleiche Gemisch mit fünf Decigrammen Jodkalium 80, das mit einem Gramm dieses Salzes versetzte 130 Tropfen und das hiervon 2 Grm. enthaltende Gemisch nicht weniger als 160 Tropfen der besagten Kalilösung, um vollständig entfärbt zu werden. Diese Thatsachen zeigen, dass schon der Kleister, noch mehr aber das Jodkalium einen Einfluss auf das Verhalten des Jods gegen freies Kali ausübt, welcher darin besteht,

dass Ersteres innerhalb gewisser Grenzen gegen die Einwirkung des Alkalis geschützt wird.

Eine andere Reihe nicht minder auffallender Thatsachen, die aber mit den eben erwähnten eng zusammenhängen, ist folgende. Ein aus 10 Grm. Jodwasser und eben so viel Kleister bestehendes Gemisch, welches durch vier Tropfen Kalilösung vollständig entfärbt worden, bläut sich beim Zufügen von Jodkalium wieder auf das Tiefste, und entfärbt man nun das Gemisch abermals mittelst Kalilösung, so ist hiervon um so mehr nothwendig, je grösser die Menge des zugefügten Jodsalzes. Hat man z. B. in das Gemisch ein Decigramm Jodkalium eingeführt, so sind zur vollständigen Wiederentbläuung 40 Tropfen Kalilösung, bei einem Salzgehalt von 5 Decigrm. 80, bei einem Gehalte von einem Gramm 130, und bei einem von 2 Grm. 160 Tropfen erforderlich.

Entsprechende Ergebnisse werden erhalten, wenn erst 10 Grm. Jodwasser durch einen Tropfen Kalilösung entfärbt, ihnen verschiedene Mengen Jodkalium zugefügt und dann mit 10 Grm. unseres verdünnten Kleisters vermischt werden. Je grösser die Mengen des in dem Gemisch enthaltenen Jodsalzes, um so mehr Kalilösung wird zu seiner vollständigen Entbläuung erfordert.

Noch will ich hier der Thatsache erwähnen, dass Jodwasser, mit so viel Kalilösung versetzt, dass dasselbe für sich allein den ihm zugemischten Jodkaliumkleister nicht mehr zu bläuen vermag, diess noch thut, sobald man in dieses Gemisch Kohlensäure einführt (z. B. durch Einblasen ausgeathmeter Luft) oder dasselbe mit kohlensäurehaltigem Wasser vermischt. Da das mittelst Kalilösung entfärbte Jodwasser, nachdem es längere Zeit gestanden oder erhitzt worden, diese Reaction nicht mehr hervorbringt, so ersieht man, dass das in der besagten Flüssigkeit enthaltene Kalijodat keinen Theil an der erwähnten Bläuung hat.

Nachstehende Angaben stehen mit dem besprochenen Gegenstande ebenfalls im Zusammenhange. Da bekanntlich die Hypochlorite freies Jod so leicht zu Jodsäure oxydiren, so sollte man vermuthen, dass diese Salze aus

den alkalischen Jodmetallen kein Jod ausscheiden, sondern dieselben sofort in Jodate verwandeln würden. Nun lehrt aber die Erfahrung, dass beim Eintröpfeln irgend eines gelösten Hypochlorites in Jodkaliumlösung diese sich bräunt oder bei Anwesenheit von Kleister gebläut wird, um bei weiterem Zufügen von Hypochloritlösung sich wieder zu entfärben. Ob die besagte Reaction überhaupt, und in welchem Grade sie stattfinde, hängt gänzlich von dem Verhältniss ab, in welchem bei dem Versuche die Mengen der auf einander wirkenden Salze angewendet werden, so dass nur bei vorwaltendem Jodkalium freies Jod zum Vorschein kommt. Selbstverständlich kann die Ausscheidung dieses Körpers nicht stattfinden ohne gleichzeitige Bildung von Kali. Noch auffallender ist die Thatsache, dass selbst kalihaltige Jodkaliumlösung durch Hypochlorit noch gebräunt oder bei Anwesenheit von Kleister aufs Tiefste gebläut wird, was offenbar mit dem vorhin erwähnten Umstande zusammenhängt, dass bei Anwesenheit von Jodkalium freies Jod und Kali neben einander bestehen können. Kaum ist nöthig zu bemerken, dass die Hypobromite wie die unterchlorigsauren Salze sich verhalten, und was nun die Hypojodite betrifft, so könnte es wohl sein, ja ich halte diess für wahrscheinlich, dass sie bei Anwesenheit einer merklichen Menge Jodkaliums einen Theil dieses Salzes zersetzen unter Ausscheidung von Jod und Bildung von Kali, indem sie selbst zu Jodmetallen reducirt werden.

Was nun den Schutz betrifft, welchen den erwähnten Versuchen gemäss das Jodkalium dem Jod gegen das Kali zu gewähren scheint, so könnte möglicher Weise derselbe darauf beruhen, dass das Jod mit dem genannten Salze eine Art chemischer Verbindung einginge, in welchem Zustande es zwar noch den Stärkekleister zu bläuen vermöchte, aber nicht mehr so leicht als das völlig freie Jod auf das Kali einwirkte.

Ich will jedoch offen gestehen, dass mir die in Rede stehenden Reactionen noch so räthselhaft erscheinen, dass ich nicht wage, über deren Ursache irgend welche Ansicht zu äussern. Sie beweisen jedenfalls, dass sie auf Vor-

gängen beruhen, welche der Kenntniss der Chemiker bis jetzt entgangen sind, wesshalb es am Orte ist, auf dieselben aufmerksam zu machen, um so eher, als sie auch alle Beachtung des Analytikers verdienen.

Kaum brauche ich noch zu bemerken, dass die Ausscheidung von Jod aus Jodkalium oder die Bläuung des Jodkaliumkleisters, durch ozonisirten Sauerstoff bewerkstelligt, mit den oben erwähnten Thatsachen aufs Engste zusammenhängt, welche Reaction bei der Annahme auffallen musste, dass Jod und Kali als solche nicht neben einander zu bestehen vermögen. Wirken kleine Mengen Ozon auf verhältnissmässig grosse Quantitäten Jodkalium, wie diess in der Wirklichkeit immer der Fall ist, so kann allerdings Jod frei und zu gleicher Zeit Kali gebildet werden; bei hinreichend langer Einwirkung des Ozons auf Jodkalium entsteht jedoch Kalijodat, wie auch dieses Salz durch Hypochlorite u. s. w. erzeugt werden kann.

III.

Ueber das Verhalten der Superoxyde des Wasserstoffs und Baryums zum Jod und Jodstickstoff.

Von der Vorstellung der älteren Chemiker geleitet, welcher gemäss die sogenannten einfachen Salzbildner sauerstoffhaltige Körper sind, wie auch von der Annahme ausgehend, dass es zwei entgegengesetzt thätige und desshalb gegenseitig sich aufhebende Zustände des freien und gebundenen Sauerstoffs gebe, und endlich unter der Voraussetzung, dass das Jod eine ⊖-, das Wasserstoffsuperoxyd oder dasjenige des Baryums eine ⊕-haltige Verbindung sei, habe ich mit diesen Substanzen eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Ergebnisse im Nachstehenden mitgetheilt sind.

Meines Wissens nimmt man an, dass Jod und Wasserstoffsuperoxyd sich gleichgültig zu einander verhalten: dem ist aber nicht so, wie aus folgenden Angaben erhellen wird. Wässrige Jodlösung mit einer gehörigen Menge Wasstoffsuperoxyd vermischt, entfärbt sich sofort auf das Vollständigste, und concentrirt man dieses Gemisch durch

Abdampfen, so röthet es deutlich das Lakmuspapier, fällt aus einer Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls das Jodür dieses Metalls noch in erkennbarer Menge und vermag für sich allein den Stärkekleister nicht mehr zu bläuen, diess aber wohl unter Mithülfe von Chlorwasser u. s. w. zu thun.

Uebergiesst man fein zertheiltes Jod mit Wasserstoffsuperoxyd, so treten an jenem Körper kleine aber noch bemerkbare Gasbläschen auf und färbt sich die Flüssigkeit allmählich gelbbraun, welche, durch Kochen entfärbt, ebenfalls alle Reactionen der Jodwasserstoffsäure noch deutlich hervorbringt. Die unter den erwähnten Umständen stattfindende Bildung dieser Säure muss schon desshalb auffallend erscheinen, weil bekanntlich HJ und HO_2 unter Jodausscheidung sich gegenseitig zersetzen. Meinen Erfahrungen gemäss findet diess jedoch nicht mehr statt, falls beide Verbindungen stark mit Wasser verdünnt sind, welcher Umstand es möglich macht, dass Jodwasserstoff neben Wasserstoffsuperoxyd sich bilde.

Da das Jod bei gewöhnlicher Temperatur gegen HO sich gleichgültig verhält, so muss man nach den heutigen Lehren der Chemie annehmen, dass in den erwähnten Fällen die Jodwasserstoffsäure auf Kosten des H von HO_2 gebildet werde. Warum aber dieser Verbindung eher als dem Wasser durch das Jod Wasserstoff entzogen werden soll, dürfte der herrschenden Theorie zu erklären etwas schwer fallen; ich wenigstens wüsste hierfür keinen triftigen Grund anzugeben.

Führt man in kali-, natron- oder ammoniakhaltiges Wasserstoffsuperoxyd fein zertheiltes Jod ein, so erfolgt augenblicklich eine stürmische Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases und wird auch sofort eine durchaus farb- und geruchlose Flüssigkeit erhalten, welche nicht die geringste Bleichkraft besitzt, d. h. keine Spur des von mir angenommenen Hypojodites enthält und daher für sich allein weder den reinen noch jodkaliumhaltigen Stärkekleister zu bläuen vermag, Reactionen welche früheren Angaben gemäss (siehe die voranstehende Mittheilung) die mit Jod versetzte wässrige Kalilösung u. s. w. in so

augenfälliger Weise hervorbringt. Selbstverständlich zeigt das in wässrigem Jodkalium oder Weingeist gelöste Jod ein gleiches Verhalten gegen kalihaltiges Wasserstoffsuperoxyd: stürmische Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases u. s. w.

Es fragt sich nun, ob unter diesen Umständen ausser dem Jodkalium auch Kalijodat entstehe. Wie man leicht einsieht, ist es einfache Folge der oben erwähnten Annahmen, dass bei der Einwirkung des Kalis u. s. w. auf Jod keine Jodsäure, d. h. kein Jodat gebildet werde, falls überall da, wo jene Materien im gelösten Zustande zusammentreffen, hinreichende Mengen von Wasserstoffsuperoxyd vorhanden sind. Obgleich aus leicht ersichtlichen Gründen die strenge Erfüllung dieser Bedingung kaum möglich ist, so kann ihr doch nahezu dadurch genügt werden, dass man je auf einmal verhältnissmässig nur kleine Mengen gelösten Jods zu viel kalihaltigem Wasserstoffsuperoxyd bringt. Werden z. B. tropfenweise 5 Grm. einer wässrigen Lösung von 2 p.C. Jod- und 4 p.C. Jodkaliumgehalt mit 30 Grm. kalihaltigen Wasserstoffsuperoxyds vermischt, so wird unter Sauerstoffentwickelung eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche, nachdem sie erst (zum Behufe der Zersetzung des noch vorhandenen HO_2) einige Minuten lang aufgekocht und dann abgekühlt worden, mit einigem Kleister versetzt, bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure nur eine schwach violette Färbung annimmt und bei Abwesenheit von Stärke farblos erscheint. Dass durch Chlorwasser u. s. w. aus der gleichen Flüssigkeit reichlichst Jod ausgeschieden wird, bedarf kaum der ausdrücklichen Erwähnung. Wird die erwähnte Jodlösung durch blosses wässriges Kali u. s. w. entfärbt und das erhaltene Gemisch ebenfalls aufgekocht, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher verdünnte Schwefelsäure reichlichst Jod fällt.

Aus diesen Thatsachen erhellt zur Genüge, dass die An- oder Abwesenheit des Wasserstoffsuperoxyds auf den Erfolg der Einwirkung des Jods auf Kali, Natron u. s. w. einen entscheidenden Einfluss ausübt, so dass sich hierbei kein Jodat bildet, falls eine hinreichende Menge von HO_2 vorhanden ist. Man könnte vielleicht geneigt sein, diese

Thatsche durch die Annahme zu erklären, dass im ersten Augenblick der Reaction des Jods auf das Kali u. s. w. Jodkalium und Kalihypojodit entstehe, letzteres Salz aber durch das vorhandene Wasserstoffsuperoxyd unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases sofort wieder zu Jodmetall reducirt werde. Mich will jedoch bedünken, dass diess ein wenig wahrscheinlicher Vorgang sei; denn warum sollte der zur Bildung der unterjodigen Säure erforderliche Sauerstoff, woher derselbe auch immer kommen mag, erst zu Jod treten, um sofort wieder von diesem Stoffe durch HO_2 abgetrennt und entbunden zu werden. Da obigen Angaben gemäss die Hypojodite wie die unterchlorigsauren Salze durch Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich zersetzt werden, so scheint es mir eine chemische Unmöglichkeit zu sein, dass ein unterjodigsaures Salz neben HO_2 entstehe. Ist aber die Annahme der Bildung eines solchen Salzes unter diesen Umständen unzulässig, so kann die heutige Theorie nicht umhin, das Kali u. s. w. durch das Wasserstoffsuperoxyd reducirt werden und dessen Metall mit Jod sich verbinden zu lassen, eine Annahme, deren Richtigkeit ich stark bezweifle.

Betrachtet man dagegen mit den älteren Chemikern das Jod als eine sauerstoffhaltige Verbindung und nimmt man an, dass ein Theil ihres O-Gehaltes im negativ-activen Zustande sich befinde, so erklärt sich der Vorgang einfach so: Durch das ⊕ des Wasserstoffsuperoxyds wird das ⊖ dem Jod entzogen, indem sich beide Sauerstoffmodificationen zu O ausgleichen und so verändert aus ihren respectiven Verbindungen austreten. Das Jod selbst wird dadurch zu einem Oxyde reducirt, welches mit dem vorhandenen Kali u. s. w. sich verbindend, dasjenige bildet, was die heutige Theorie für Jodkalium u. s. w. ansieht und dem salzsauren Kali der älteren Chemiker analog ist. Die gegenseitige Desoxydation des Wasserstoffsuperoxydes und Jodes wird durch die Anwesenheit alkalischer Oxyde aus ähnlichen Gründen begünstiget, wesshalb z. B. die Superoxyde des Wasserstoffes und Mangans bei Gegenwart kräftiger Säuren: der Schwefelsäure u. s. w. einander so lebhaft zersetzen. In dem einen Falle wird

durch den Verlust des ⊖ ein saures, im andern ein basisches Oxyd erzeugt, wesshalb im ersteren Falle die Anwesenheit stark basischer Oxyde und im zweiten Falle diejenige kräftiger Säuren den Vorgang gegenseitiger Desoxydation beschleunigt. Mag es sich aber mit der Richtigkeit dieser Annahme verhalten, wie da will, so viel ist gewiss, dass sie zur Ermittelung von Thatsachen geführt haben, welche unabhängig von ihrem hypothetischen Ursprung für die theoretische Chemie nicht onhe Bedeutung sind, und zu deren Auffindung die heutigen Vorstellungen über die Natur des Jods kaum geleitet haben dürften.

Das Baryumsuperoxyd für BaO + ⊕ nehmend, musste ich erwarten, dass unter geeigneten Umständen dasselbe mit Jod in Jodbaryum und gewöhnliches Sauerstoffgas sich umsetzen werde, ohne dass gleichzeitig sich Jodat bilde, und so verhält sich auch die Sache. Führt man fein zertheiltes Jod in Baryumsuperoxyd ein, das frei von Baryt und in Wasser zertheilt ist, so verschwindet dasselbe rasch unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung von Jodbaryum, welches kein Jodat enthält, wie daraus hervorgeht, dass die reine verdünnte Salpeter- oder Salzsäure aus der unter den erwähnten Umständen erhaltenen Salzlösung kein Jod ausscheidet, was bei Anwesenheit von Jodat geschehen müsste. Enthält das angewendete Superoxyd noch Baryt, so bildet sich um so mehr von dem letztgenannten Salze, je grösser die Menge des vorhandenen BaO ist. Dass man auf 1 Aeq. Jod und 1 Aeq. BaO_2 1 Aeq. Jodbaryum und 2 Aeq. Sauerstoff erhält, ist kaum nöthig ausdrücklich zu bemerken.

Wenn nun die erwähnten Thatsachen einfache Consequenzen meiner Ansicht über die Natur des Jods und Baryumsuperoxyds sind, so sehe ich vom Standpunkt der herrschenden Theorie nicht ein, warum nicht eher 3 Aeq. Jod mit 3 Aeq. Baryumsuperoxyd in 2 Aeq. Jodbaryum und 1 Aeq. Barytjodat sich umsetzen, und eben so wenig begreife ich, wesshalb das Jod nicht eben so gut aus BaO 1 Aeq. Sauerstoff austreiben soll, als es 2 Aeq. dieses Elementes (gemäss der heutigen Theorie) aus BaO_2 abzu-

scheiden vermag. Man sollte doch wohl meinen, eine einfache Arbeit sei leichter als die doppelte zu verrichten, d. h. die zweifache Menge Sauerstoffs aus einer Verbindung abzutrennen müsste schwieriger sein, als nur die einfache auszuscheiden. Die Verschiedenheit des Verhaltens zwischen Baryt und Baryumsuperoxyd zum Jod durch die sogenannte prädisponirende Verwandtschaft, d. h. durch die Basicität von BaO erklären zu wollen, dürfte nicht viel besagen.

Noch habe ich einer hierher gehörigen Thatsache zu erwähnen, welche sich auf das Verhalten des sogenannten Jodstickstoffs zum Wasserstoffsuperoxyd bezieht und interessant genug ist, um mitgetheilt zu werden,

Setzt man die wohl ausgewaschene fulminirende Substanz mit wässrigem HO_2 in Berührung, so tritt augenblicklich eine stürmische Gasentwickelung ein, verschwindet bei genugsamem Wasserstoffsuperoxyd rasch der Jodstickstoff und wird eine gelbbraune Flüssigkeit erhalten, welche den Stärkekleister auf das Tiefste bläut und durch Erhitzung entfärbt, das Lakmuspapier röthet, aus gelöstem salpetersauren Quecksilberoxydul das Jodür dieses Metalles fällt, beim Zufügen von Chlorwasser sich bräunt oder bei Anwesenheit von Kleister auf das Tiefste gebläut wird, mit letzterem vermischt bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure nur äusserst schwach violett sich färbt und mit kaustischem Kali zusammengebracht Ammoniak entbindet.

Das bei dem erwähnten Vorgang entbundene geruchlose Gas entzündet sofort einen glimmenden Spahn und wird von kalihaltiger Pyrogallussäurelösung rasch verschluckt unter Zurücklassung eines kleinen Restes von Luft, in welcher ein brennendes Hölzchen augenblicklich erlischt.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf den Jodstickstoff sich entbindende Gas dem grössten Theile nach gewöhnlicher Sauerstoff ist, gemengt mit kleinen Mengen einer Luftart, welche sich wie Stickgas verhält, und ergiebt sich des Ferneren, dass Jodwasserstoffsäure nebst Jodammo-

nium und einer Spur von Jodsäure gebildet, wie auch Jod frei wird, welches sich in der Flüssigkeit löst.

Von der Annahme ausgehend, dass der sogenannte Jodstickstoff eine Verbindung von eigentlichem Jodstickstoff mit Ammoniak sei, wird das Verhalten der fulminirenden Substanz zum Wasserstoffsuperoxyd leicht erklärlich. Es ist oben erwähnt worden, dass beim Zusammenbringen ammoniakhaltigen Wasserstoffsuperoxyds mit Jod eine stürmische Entbindung von Sauerstoffgas eintrete unter Bildung von Jodammonium, und HO_2 für sich allein schon kleine Mengen von Jodwasserstoffsäure erzeuge. Man kann sich desshalb nicht wundern, dass das Wasserstoffsuperoxyd auf den NH_3-haltigen Jodstickstoff kräftiger als auf das reine Jod einwirkt, wie es sich ebenfalls leicht begreift, dass unter diesen Umständen Jodammonium nebst einiger Jodwasserstoffsäure sich bildet und Sauerstoff, Stickgas und Jod frei werden. Wie mir scheint, könnte das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zum Jodstickstoff zu einer eben so genauen als gefahrlosen Analyse dieser fulminirenden Verbindung benutzt werden.

IV.
Ueber das Verhalten des Jods zum Stärkekleister und reinem Wasser bei höherer Temperatur.

Seit lange gilt es als Thatsache, dass die wässrige Jodstärke durch Erhitzung farblos werde, um bei der Abkühlung sich wieder zu bläuen; Herr Baudrimont suchte aber unlängst der Pariser Academie zu zeigen, dass dem nicht so sei und die besagte Entfärbung von der durch die Hitze bewerkstelligten Verflüchtigung des Jods herrühre. Dass der französische Chemiker sich geirrt habe, wird aus nachstehenden Angaben zur Genüge erhellen. Beim Vermischen gleicher Raumtheile gelbbraunen Jodwassers und stark verdünnten Kleisters, jede dieser Flüssigkeiten auf 100° erwärmt, tritt durchaus keine Bläuung ein und erscheint das Gemisch bräunlich, so lange dasselbe nicht abgekühlt wird. Giesst man es in ein ebenfalls auf 100° erhitztes Becherglas, so behält natürlich die Flüs-

sigkeit ihre bräunliche Färbung bei, während sie, in ein kaltes grösseres Gefäss gegossen, sich augenblicklich auf das Tiefste bläut. Erhitzt man umgekehrt ein kaltes und somit tiefblaues Gemisch von Jodwasser und Kleister, so wird dasselbe bei einer dem Siedepunkte des Wassers nahen Temperatur entbläut, nun durch seine ganze Masse hindurch eine bräunliche Färbung zeigend, was die Anwesenheit des Jods in der Flüssigkeit augenfällig genug darthut. Versteht sich von selbst, dass bei seiner Abkühlung das Gemisch wieder blau wird, und zwar eben so gut oben als unten.

Diese Thatsachen reichen schon vollkommen hin, die Irrigkeit der Behauptung des Herrn Baudrimont darzuthun; ich will aber denselben noch einige weitere beifügen, die eben so schlagend die Richtigkeit der bisherigen Annahme der Chemiker beweisen.

20 Grm. der zu den erwähnten Versuchen angewendeten wässrigen Jodlösung, in einem offenen Probegläschen in siedendes Wasser gestellt, erforderten volle zwei Stunden, bis sie gänzlich entfärbt waren und den kalten Kleister nicht mehr zu bläuen vermochten, woraus erhellt dass das Jod gar nicht so schnell, wie der französische Chemiker glaubt, aus dem Wasser verdampft. Nun lehrt aber der Versuch, dass kleinere Mengen solchen durch Kleister aufs Tiefste gebläuten Jodwassers schon in weniger als einer Minute durch Erwärmung entbläut werden können, in welcher kurzen Zeit offenbar nur ein äusserst kleiner Bruchtheil des vorhandenen Jods verdampft.

Schon oft hat man die Frage aufgeworfen, ob die blaue Jodstärke eine chemische Verbindung oder ein blosses Gemenge sei; da es aber zwischen beiden einen scharfen Unterschied nicht giebt, so ist dieselbe auch immer in entgegengesetztem Sinne beantwortet worden. Was mich betrifft, so halte ich die fragliche Materie eher für eine chemische Verbindung als für ein Gemenge, und zwar einfach desshalb, weil es mir unwahrscheinlich vorkommt, dass Jod und Stärke durch blosse Mengung eine Färbung annehmen könnten, so stark abweichend von der Mischfarbe, welche sie zeigen müssten, falls sie nur me-

chanisch vereinigt wären. Wenn wir z. B. beim Zusammenreiben des Quecksilbers mit Jod anstatt einer grauschwarzen eine rothe Materie erhalten, so schliessen wir schon aus diesem optischen Verhalten, dass jene Körper chemisch verbunden seien, und so in hundert anderen Fällen. Nimmt man nun innigere und lockere chemische Verbindungen an, wie diess in Wirklichkeit geschieht, so sehe ich nicht ein, warum die Jodstärke nicht von letzterer Art sein sollte; zerfallen doch manche Substanzen, die unbestritten als chemische Verbindungen gelten, eben so leicht, als das Jod von der Stärke sich abtrennt. Man denke nur an die Leichtigkeit, mit welcher einige Salze ihr Krystallwasser verlieren. Die Entfärbung der wässrigen Jodstärke, durch Erwärmung bewerkstelligt, dürfte desshalb einfach darauf beruhen, dass bei einer gewissen Temperatur Stärke und Jod von einander sich trennen und dann ein blosses Gemenge bilden, welches in der Kälte wieder zu einem chemischen Gemisch wird und desshalb seine blaue Färbung wieder annimmt.

Erhält man in einem Wasserbade ein Gemisch wässriger Jodlösung und verdünnten Kleisters in einem verschlossenen Gefäss stundenlang auf einer Temperatur von 100°, so verliert es die Eigenschaft, bei seiner Abkühlung sich wieder zu bläuen und reagirt schwach sauer. Versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und einigen Tropfen einer alkalischen Nitritlösung, färbt sich dasselbe tiefblau, wie das reine Gemisch auch noch erkennbare Mengen Quecksilberjodürs aus gelöstem salpetersauren Quecksilberoxydul fällt. Diese Reactionen lassen nicht daran zweifeln, dass sie von Jodwasserstoffsäure herrühren und berichtigen die Annahme Duroy's, welcher gemäss es ein farbloses Stärkejodür geben soll.

Lässt man wässrige Jodlösung, in engen Röhren eingeschlossen, einige Stunden lang in kochendem Wasser verweilen, so wird sie farblos und hat die Fähigkeit verloren, für sich allein den Stärkekleister zu bläuen, reagirt schwach sauer und fällt aus gelöstem salpetersauren Quecksilberoxydul gelbgrünes Quecksilberjodür. Den Stärkekleister bläut sie auf das Stärkste beim Zufügen verdünn-

ter Schwefelsäure u. s. w., auch bringt Chlorwasser die gleiche Färbung hervor. Die Thatsache, dass die durch Erhitzung entfärbte wässrige Jodlösung für sich allein den Stärkekleister nicht mehr bläut, diess aber bei Anwesenheit verdünnter Schwefelsäure thut, beweist, dass in der Flüssigkeit kein freies Jod, wohl aber eine Materie enthalten ist, welche unter den erwähnten Umständen jenen Körper auszuscheiden vermag. Jod und Wasser können aber keine anderen Verbindungen bilden, als Jodwasserstoffsäure und Jodsäure. Wie sollen aber diese Säuren sich erzeugen können, da dieselben so leicht in Wasser und Jod sich umsetzen? Nach meinen Erfahrungen thun sie diess nur, wenn ihre wässrigen Lösungen in einem gehörigen Concentrationsgrade zusammengebracht werden, nicht aber bei sehr starker Verdünnung, in welchem Zustande sie nicht im Mindesten zersetzend auf einander einwirken und desshalb auch nicht den Kleister zu bläuen vermögen. Ein solches Gemisch beider Säuren thut diess jedoch augenblicklich, wenn dasselbe selbst durch stark verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. angesäuert wird*). Da sich nun ein solches Gemisch genau so verhält, wie das durch längere Erhitzung entfärbte Jodwasser, so ist nicht daran zu zweifeln, dass letzteres kleine Mengen von Jodwasserstoffsäure und Jodsäure enthalte und somit, dass schon bei 100° Jod und Wasser in beide Säuren umgesetzt werden. Dass Jodwasser, längere Zeit der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, sich entfärbt und HJ und JO_5 gebildet werden, ist längst bekannt, und meine eigenen Versuche lassen an der Richtigkeit dieser Thatsache nicht zweifeln.

Nachträglich sei noch bemerkt, dass das mit Kleister in der Hitze entfärbte Jodwasser nur HJ und keine Jodsäure enthält, wie daraus erhellt, dass dasselbe, durch verdünnte SO_3 angesäuert, den Kleister nicht bläut, diess aber sofort beim Zufügen verdünnter Jodsäurelösung thut. Der Sauerstoff des Wassers, welcher in Folge dieser

*) Warum die stark verdünnte SO_3 die Jodsäure bestimmt, oxydirend auf den Jodwasserstoff einzuwirken, weiss ich nicht zu sagen.

Bildung von HJ frei wird, muss also in einem kleinen Theil der vorhandenen Stärke durch Oxydation irgend eine chemische Veränderung bewerkstelligen.

V.
Ueber das Verhalten des Weingeistaldehyds zum Sauerstoff.

In der Leichtigkeit, mit welcher der Weingeistaldehyd und das Bittermandelöl, scheinbar von dem gewöhnlichen Sauerstoff, Ersterer zu Essigsäure, Letzteres zu Benzoësäure oxydirt wird, zeigt sich zwischen beiden Materien eine grosse Aehnlichkeit, und bekanntlich wird auch das genannte Oel zu der Gruppe der Aldehyde gezählt, welche sämmtlich durch ihre Oxydirbarkeit sich auszeichnen.

Der gewöhnliche Sauerstoff als solcher besitzt nach meiner Annahme kein oxydirendes Vermögen und muss immer erst, bevor er mit irgend einem Körper chemisch sich vergesellschaften kann, diejenige Zustandsveränderung erleiden, welche ich Ozonisation zu nennen pflege. Dass das Bittermandelöl auf den Sauerstoff einen ozonisirenden Einfluss ausübe, d. h. bei seiner Umwandlung in Benzoësäure ozonisirter Sauerstoff auftrete, habe ich früher schon gezeigt; es war daher für mich zum voraus so gut als gewiss, dass der Weingeistaldehyd ähnlich dem Benzoylwasserstoff sich verhalten werde, und ich denke, dass über die Richtigkeit dieser Vermuthung die nachstehenden Angaben keinen Zweifel übrig lassen. Bevor ich jedoch die Ergebnisse meiner über diesen Gegenstand angestellten Versuche mittheile, muss ich bemerken, dass ich den zu denselben verwendeten Aldehyd der Güte des Herrn von Liebig und Dr. Seekamp verdanke, eben so das Aldehydammoniak, welches ich zur Bereitung frischen Aldehyds benutzte, welche Substanzen eigens zum Zwecke meiner Versuche dargestellt wurden.

Da bekanntlich selbst der in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrte Aldehyd allmählich gewisse Veränderungen erleidet, so hielt ich es für angemessen, meine Versuche zunächst mit frisch bereitetem Aldehyd anzustellen, ich will aber jetzt schon bemerken, dass die mit dem im

Liebig'schen Laboratorium dargestellten und einige Monate alten Aldehyd gewonnenen Ergebnisse vollkommen übereinstimmten mit denjenigen, welche ich mit frisch bereitetem erhalten habe.

Das empfindlichste und bequemste Reagens auf den ozonisirten Sauerstoff ist bekanntlich jodkaliumstärkehaltiges Papier, welches durch denselben gebläut wird, während es der gewöhnliche unverändert lässt, und kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass weder dampfförmiger noch flüssiger Aldehyd für sich allein ein solches Papier zu bläuen vermag. Lässt man in eine mit gewöhnlichem reinen Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gefüllte, etwa litergrosse weisse Glasflasche einige Tropfen Aldehyd fallen oder führt man den mittelst verdünnter Schwefelsäure aus einem Gramm Aldehydammoniak frisch entbundenen Aldehyddampf in das sauerstoffhaltige Gefäss ein, und hängt man in diesem Luftgemenge einen feuchten Streifen des besagten Reagenspapieres auf, so wird derselbe rascher oder langsamer gebläut werden, je nachdem der aldehydhaltige Sauerstoff der Einwirkung eines stärkeren oder schwächeren Lichtes ausgesetzt ist. Im kräftigen unmittelbaren Sonnenlichte zur Mittagszeit erscheint das Papier schon nach einer Minute schwarzblau, während unter sonst gleichen Umständen im zerstreuten Lichte diese Färbung langsamer erfolgt. Allem Anschein nach verhalten sich Sauerstoff und Aldehyd in der Dunkelheit völlig gleichgültig gegen einander; denn in dem so beumständeten Luftgemenge kann ein feuchter Streifen Jodkaliumstärkepapier oder ein gleich beschaffenes Stück blaues Lakmuspapier Tage lang verweilen, ohne dass jener nur im Mindesten gebläut oder dieses geröthet würde. Diese Unveränderlichkeit beider Reagenspapiere scheint mir auf das Augenscheinlichste zu zeigen, dass in der Dunkelheit weder Sauerstoff ozonisirt noch Aldehyd zu Essigsäure oxydirt wird. Warum der Aldehyd für sich allein den Sauerstoff nicht zu ozonisiren vermag und hierzu der Mithülfe des Lichtes bedarf, kann ich eben so wenig sagen, als ich weiss, worauf überhaupt die chemischen Wirkungen dieses

Agens beruhen. Kaum wird nöthig sein zu bemerken, dass in dem besonneten aldehydhaltigen Sauerstoffgas die Bläuung des Ozonpapiers mit der Röthung des Lakmuspapiers Hand in Hand geht, aus welcher Thatsache wohl geschlossen werden darf, dass der Oxydation des Aldehyds die Ozonisation des Sauerstoffs vorangehe, d. h. die besagte Oxydation nicht durch gewöhnlichen, sondern ozonisirten Sauerstoff bewerkstelligt werde.

Der mit Schwefelsäure vergesellschaftete Indigo wird durch den gewöhnlichen Sauerstoff nicht zerstört, wohl aber durch den ozonisirten zu Isatin oxydirt, wie diese thätige Sauerstoffmodification überhaupt chlorähnlich auf die sämmtlichen organischen Farbstoffe einwirkt. Durch Indigotinctur ziemlich tief gebläute und noch feuchte Papierstreifen in kräftigst beleuchtetem und aldehydhaltigen Sauerstoffgas aufgehangen, bleichen sich im Laufe einer Viertelstunde vollständigst aus, welche Thatsache einen weiteren Beweis dafür liefert, dass unter den erwähnten Umständen der gewöhnliche Sauerstoff ozonisirt werde. Wie das Jodkalium und der Indigo, erleiden in dem beleuchteten und aldehydhaltigen Sauerstoff auch noch anderweitige Materien eine rasche Oxydation, zu welchen namentlich einige Metalle gehören Lässt man z. B. ein mit Wasser benetztes Cadmiumstäbchen von reiner Oberfläche nur wenige Minuten in stark besonnetem aldehydhaltigen Sauerstoff oder atmosphärischer Luft verweilen, und spült man das Metall mit einigem Wasser ab, so werden durch HS aus dieser Flüssigkeit schon bemerkliche Mengen gelben Schwefelcadmiums gefällt, woraus erhellt, dass unter diesen Umständen ein in Wasser lösliches Cadmiumsalz (Acetat) sich bildet. Ich will bemerken, dass ein solches Salz um das Metall auch dann noch sich erzeugt, wenn letzteres unbefeuchtet der Einwirkung des beleuchteten Luftgemenges ausgesetzt wird, in welchem Falle jedoch die Bildung des Salzes langsamer erfolgt. In ähnlicher Weise wird selbst das Silber von dem aldehydhaltigen Sauerstoff oxydirt, wie aus folgender Angabe erhellt. Hängt man ein befeuchtetes Blech chemisch reinen Silbers in dem besagten Gasgemenge auf, so wird

es schon nach einer Viertelstunde so verändert sein, dass dessen Oberfläche beim Uebergiessen mit wässrigem Schwefelwasserstoff merklich stark sich bräunt, welche Färbung offenbar von Schwefelsilber herrührt und beweist, dass unter den erwähnten Umständen ein Silbersalz gebildet und somit dieses Metall gleichzeitig mit dem Aldehyd oxydirt wird.

Meine früheren Versuche haben dargethan, dass eine Anzahl von Schwefelmetallen durch den ozonisirten Sauerstoff rasch in Sulfate verwandelt werden und in diesem Falle namentlich das Schwefelblei sei. Setzt man einen feuchten Streifen durch PbS stark gebräunten Papiers der Einwirkung aldehydhaltigen und kräftig besonneten Sauerstoffgases aus, so wird derselbe schon nach 15—20 Minuten vollkommen weiss erscheinen, welche Entfärbung selbstverständlich der Umänderung des gefärbten Schwefelbleis in weisses Sulfat zuzuschreiben ist. Zwar wird das schwefelbleihaltige Papier, wie ich diess zu seiner Zeit gezeigt habe, durch den besonneten Sauerstoff allein schon gebleicht, jedoch ohne alle Vergleichung langsamer als in dem aldehydhaltigen Gas. Das durch Schwefelkupfer gebräunte Papier verhält sich in gleicher Weise, mit dem Unterschiede jedoch, dass unter sonst gleichen Umständen dessen Bleichung langsamer von Statten geht.

Voranstehende Angaben zeigen zur Genüge, dass unter dem doppelten Einflusse des Weingeistaldehyds und des Sonnenlichtes der gewöhnliche Sauerstoff ozonisirt wird und von dieser Zustandsveränderung auch die Oxydation des Aldehyds bedingt ist. Vergleicht man diese Thatsachen mit den Ergebnissen, zu welchen mich meine Versuche über das Verhalten des Bittermandelöls zum gewöhnlichen Sauerstoff geführt haben, so zeigt sich zwischen denselben im Wesentlichen die vollkommenste Uebereinstimmung, und ich zweifle desshalb nicht, dass Versuche mit anderen Aldehyden ganz ähnliche Ergebnisse liefern werden.

XLVIII.
Ueber einige durch die Haarröhrchenanziehung des Papiers hervorgebrachten Trennungswirkungen.

Von
C. F. Schönbein.

Um die Beschreibung der Ergebnisse meiner über diesen Gegenstand angestellten Versuche möglichst kurz zu machen, sei zuvörderst bemerkt, dass dabei 8″ lange und 1″ breite Streifen weissen ungeleimten und stark capillaren Papiers angewendet wurden, welche man, senkrecht aufgehangen, an ihrem unteren Ende eine Linie tief in die Versuchsflüssigkeit so lange eintauchen liess, bis sie einen Zoll hoch capillar benetzt waren. Als Versuchsflüssigkeiten dienten verdünnte wässrige Lösungen von Alkalien, Säuren, Salzen, Farbstoffen u. s. w.

Wirkungen auf gelöste Alkalien.

Kalilösung mit 1 *p.C. KO-Gehalt.* Beim Eintauchen des capillar benetzten Feldes in Curcumatinctur werden nur die unteren sieben Zehntel des Papiers braunroth gefärbt, während die drei oberen Zehntel vollkommen gelb bleiben. Ein übereinstimmendes Ergebniss wird mit gelbem Curcuma- oder geröthetem Lakmuspapier erhalten: die höheren benetzten Stellen dieser Papiere bleiben gelb oder roth und werden nur die unteren gebräunt oder gebläut.

Da der gelbe Farbstoff der Curcuma oder das Lakmussroth gegen Kali so äusserst empfindlich ist, so kann da, wo das Papier benetzt, nicht aber gebräunt oder gebläut erscheint, auch kein Kali sich befinden: woraus folgt, dass der obere Theil des Papiers durch blosses Wasser benetzt ist, und somit auch, dass durch die Haarröhrchenanziehung des Papiers Wasser von dem mit dieser Flüssigkeit vergesellschafteten Kali auf das Vollständigste getrennt wird.

Natronlösung mit 1 p.C. NaO-Gehalt verhält sich ähnlich der Vorigen, doch werden 8½ Theile des benetzten Feldes durch Curcumatinctur gebräunt und bleiben nur die oberen anderthalb Theile gelb.

Lithionlösung mit 1 p.C. LiO-Gehalt wie Natronlösung.

Gesättigte Barytlösung. Nur die drei unteren Zehntel des benetzten Feldes werden durch Curcumatinctur gebräunt und färben sich die übrigen sieben Zehntel rein gelb.

Gesättigte Strontian- und Kalklösungen. Kaum der unterste zehnte Theil des benetzten Feldes bräunt sich in Curcumatinctur und werden volle neun Zehntel rein gelb gefärbt.

Wirkungen auf gelöste Säuren.

Schwefelsäurelösung mit 1 p.C. SO_3-Gehalt. Die unteren acht Zehntel des benetzten Feldes färben die mittelst eines Pinselchen aufgetragene blaue Lakmustinctur roth, während das obere Fünftel keine Wirkung auf dasselbe hervorbringt. Bei Anwendung eines blauen Lakmusstreifens erhält man ein gleiches Ergebniss: das obere Fünftel des benetzten Feldes erscheint blau, der Rest roth.

Oxalsäurelösung mit 1 p.C. Säuregehalt. Die unteren sieben Zehntel des benetztes Feldes röthen die aufgetragene blaue Lakmustinctur, die drei oberen lassen dieselbe unverändert.

Citronen- und Weinsäurelösung mit 1 p.C. Säuregehalt, wie Schwefelsäure.

Gallusgerbsäurelösung mit 1 p.C. Säuregehalt. Eingetaucht in eine verdünnte Eisenoxydsalzlösung, färben sich nur die drei unteren Zehntel des benetzten Feldes schwarzblau und bleiben die oberen sieben Zehntel farblos. Aehnlich verhalten sich die wässrigen Lösungen der Gallus- und Pyrogallussäure. Was die Letztere betrifft, so stelle ich mit ihr den Versuch auf zweierlei Weise an, entweder so, dass das von ihr capillar benetzte Feld erst in Kalilösung getaucht und dann der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt wird, wobei nur das untere Drittel des Feldes sich schwarzbraun färbt und die oberen zwei

Drittel farblos bleiben; oder dass das benetzte Feld in eine Ozonatmosphäre eingeführt wird, in welchem Falle nur der untere Theil gefärbt wird, während der obere farblos bleibt.

Wirkungen auf gelöste Salze.

Eisenoxydsalzlösung mit 1 *p.C. Salzgehalt.* Ich wendete bei meinen Versuchen gewöhnlich das salzsaure Eisenoxyd an, will aber bemerken, dass auch die übrigen löslichen Eisenoxydsalze ein gleiches Verhalten zeigen. Beim Eintauchen des benetzten Feldes in Gallusgerbsäure- oder Kaliumeisencyanürlösung färbt sich nur die untere Hälfte blauschwarz oder blau und bleibt die obere farblos.

Bleinitratlösung mit 1 *p.C. Salzgehalt.* Beim Einführen des benetzten Feldes in Schwefelwasserstoffgas bräunen sich nur die unteren drei Fünftel, während die oberen zwei völlig farblos bleiben.

Silbernitratlösung mit 1 *p.C. Salzgehalt.* Sieben Zehntel des benetzten Feldes färben sich in HS braun, die drei oberen Zehntel bleiben farblos.

Kupfervitriollösung mit 1 *p.C. Salzgehalt* verhält sich nahezu wie die Silberlösung.

Kadmiumnitratlösung mit 1 *p.C. Salzgehalt.* Untere Hälfte des benetzten Feldes in HS gelb gefärbt, obere Hälfte farblos.

Brechweinsteinlösung mit 1 *p.C. Salzgehalt* macht eine Ausnahme, da in Schwefelwasserstoffgas das ganze benetzte Feld gelb wird.

Verdünnte Lösung des unterchlorigsauren Kalks. Nur die unteren vier Fünftel des benetzten Feldes bläuen den aufgetragenen verdünnten Jodkaliumkleister, während das oberste Fünftel denselben ungefärbt lässt.

Jodkaliumlösung mit 1 *p. C. Salzgehalt.* Jodkalium und Wasser wandern nahezu gleich schnell durch das Papier; es eilt jedoch letzteres um ein Weniges voraus, wie daraus erhellt, dass beim Einführen des benetzten Feldes in ozonisirte Luft das oberste Zwanzigstel farblos bleibt, während der Rest sofort gebräunt wird.

Kalihaltige Jodkaliumlösung mit 2 p.C. KJ und 1 p.C. KO-Gehalt. Ein mit dieser Lösung durch Eintauchen getränkter Papierstreifen wird in ozonisirter Luft an keiner Stelle gebräunt, lässt man aber in der oben angegebenen Weise einen Papierstreifen über der besagten Flüssigkeit so lange hängen, bis sie auf capillarem Weg einen halben Zoll im Papier aufgestiegen ist, so wird beim Einführen des benetzten Feldes in ozonisirte Luft nur ungefähr die untere Hälfte desselben farblos bleiben, während die obere Hälfte sich augenblicklich bräunt; es erscheint jedoch auch in diesem Falle ganz zu oberst ein schmaler benetzter Streifen, welcher völlig farblos ist. Dieser Versuch zeigt, dass das Kali, Jodkalium und Wasser ungleich schnell das Papier capillar durchdringen: das Wasser eilt voraus, das Jodkalium folgt und dem Salze rückt das Kali nach.

Jodhaltige Jodkaliumlösung. Lässt man auf capillarem Wege in einen Papierstreifen zollhoch eine Lösung dringen, welche $\frac{1}{2}$ p.C. Jodkalium enthält und durch Jod braunroth gefärbt ist, so werden die vollen zwei oberen Drittel des benetzten Feldes farblos erscheinen und nur das untere Drittel gebräunt sein. Führt man das so beschaffene Papier in ozonisirte Luft ein, so bräunt sich natürlich auch sofort der weisse Theil des Feldes, jedoch mit Ausnahme der obersten Stelle, welche farblos bleibt. Man sieht hieraus, dass auch in diesem Falle die drei in der Versuchsflüssigkeit vorhandenen Materien mit verschiedener Geschwindigkeit durch das capillare Papier sich verbreiten und eben dadurch von einander theilweise getrennt werden.

Wirkungen auf gelöste Farbstoffe.

Indigolösung. Lässt man über Wasser, durch Indigotinctur so tief gefärbt, dass weisses darin eingetauchtes Papier noch ziemlich stark gebläut wird, einen Papierstreifen so lange hängen, bis dieser einen Zoll hoch capillar benetzt ist, so erscheint die untere Hälfte des benetzten Feldes gebläut, die obere Hälfte völlig farblos. Da die gewöhnliche Indigolösung immer freie Schwefelsäure enthält, so kann auch der farblose Theil unseres

benetzten Feldes nicht gleichartig befeuchtet sein. Untersucht man denselben von oben nach unten, indem man ihn mittelst eines in blaue Lakmustinctur gemachten Pinselchens bestreicht, so zeigt sich, dass die obersten zwei Fünftel den Farbstoff unverändert lassen, während die drei unteren Fünftel ihn röthen.

Hämatoxylinlösung. Das von einer frisch bereiteten und beinahe farblosen wässrigen Lösung dieses Chromogenes benetzte und ebenfalls farblos erscheinende Feld, in Ammoniakgas oder verdünnte Kalilösung eingeführt, wird nur zu einem Drittel gebläut, während die zwei oberen Drittel vollkommen farblos bleiben. Wendet man den braunen Absud des Blauholzes zum Versuch an, so wird nur etwa ein Fünftel des benetzten Feldes gefärbt und sind die oberen vier Fünftel weiss. In Ammoniakgas färbt sich das untere Viertel der farblos gebliebenen Abtheilung des benetzten Feldes noch ziemlich stark violett, was beweist, dass sich dort noch das farblose Chromogen des Blauholzes befindet, welches dem schon veränderten oder oxydirten Farbstoff vorauseilt.

Fernambukabsud. Das von dieser Farbstofflösung benetzte Feld, in Ammoniakgas eingeführt, wird nur dem kleinsten Theile nach geröthet, indem die oberen neun Zehntel farblos bleiben.

Lakmustinctur. Der in dieser Lösung enthaltene Farbstoff wandert beinahe eben so schnell durch das Papier, als das Wasser; das obere Zwölftel des benetzten Feldes erscheint jedoch anstatt blau licht violett gefärbt, was ein Vorauseilen des Wassers anzudeuten scheint.

Wesentlich anders verhält sich die durch Salzsäure u. s. w. geröthete Tinctur; enthält dieselbe einen merklichen Ueberschuss an Säure, so erscheint kaum ein Drittel des von ihr benetzten Feldes geröthet, während die oberen zwei Drittel völlig farblos sind, und untersucht man diese von oben nach unten mittelst blauer Lakmustinctur, so erweist sich der obere kleinere Theil als durchaus säurefrei, wogegen der untere grössere Theil das Lakmusblau röthet.

Ist die Lakmustinctur zwar noch vollkommen geröthet, aber weniger stark gesäuert, so wandert dem Farbstoff nur Wasser voraus, wie daraus erhellt, dass der farblose Theil des benetzten Feldes die blaue Lakmustinctur an keiner Stelle mehr röthet. Wenn die Tinctur noch weniger Säure enthält, aber so ist, dass sie eingetauchtes Papier noch roth färbt, so zeigt der capillar benetzte Papiertheil zwei gefärbte Felder, von welchen das untere und kleinere roth, das obere schwach gebläut erscheint und durch Säure geröthet wird. Hieraus erhellt, dass die schwach gesäuerte Lakmustinctur eine Mischung von rother und blauer ist, und die eine von der anderen durch Capillaranziehung getrennt wird.

Die im Voranstehenden beschriebenen Thatsachen zeigen, dass mit wenigen Ausnahmen das Wasser den in ihm gelösten Substanzen auf capillarem Wege mehr oder weniger schnell vorauseilt, wesshalb kaum daran zu zweifeln ist, dass diess überhaupt Regel sei. Wie man sieht, ist bei meinen Versuchen noch keine Rücksicht genommen auf den etwaigen Einfluss der Temperatur, des Concentrationsgrades der Versuchsflüssigkeiten u. s. w., wie auch die capillaren Wanderungsverhältnisse der von mir untersuchten Substanzen nur ganz allgemein angegeben sind. Ich glaube aber, dass trotz dieser Lückenhaftigkeit die erhaltenen Ergebnisse einigen Werth haben und namentlich auch dem analytischen Chemiker als qualitatives Untersuchungsmittel in solchen Fällen dienen können, wo ihn andere Reagentien im Stiche lassen, wie z. B. bei Gemischen gelöster organischer Farbstoffe.

XLIX
Bemerkungen über die Anwendung der Mathematik auf die physikalischen Wissenschaften.

Von

C. Liebermeister.

In dem 8. Heft des LXXXIII. Bandes dieses Journals findet sich ein Artikel: *„Theoretische Erläuterungen zu den homologen Reihen“* von E. Bacaloglo. Der Verf. stellt sich die Aufgabe, durch Anwendung der Mathematik und namentlich der Theorie der Functionen „die Analogien der Umsetzungen und die Regelmässigkeiten in den Differenzen der Eigenschaften namentlich der Siedepunkte“ der einer homologen Reihe angehörigen Verbindungen auf rein theoretischem und aprioristischem Wege zu ergründen. Er glaubt nicht nur diese eine Aufgabe gelöst zu haben, sondern ist der Ansicht, dass die von ihm angewendeten „für die Chemie neuen Methoden und Principien auch anderweitige Anwendungen gestatten und mit der Zeit vielleicht zu einer mechanischen Theorie der Chemie führen werden.“ Er verspricht in der nächsten Zeit diese Principien, so weit der jetzige Zustand der Wissenschaft eine Anwendung des höheren mathematischen Calcüls gestatte, ausführlicher zu entwickeln.

In Betreff der homologen Reihen kommt der Verf. durch Rechnung zu dem Resultate, dass die Differenzen der Eigenschaften von je zwei homologen Körpern annähernd proportional sein müssen der chemischen Zusammensetzung, also zu einem Resultate, welches namentlich in Betreff der Differenzen der Siedepunkte sehr gut der Erfahrung entspricht.

Wäre dieses Resultat wirklich auf rein aprioristischem Wege erhalten worden, so würde dasselbe den Beweis liefern, dass es sich um die Anwendung einer Methode handle, deren Tragweite geradezu unabsehbar wäre, und

von der die folgenreichsten Entdeckungen erwartet werden könnten. Der Gegenstand ist daher gewiss wichtig genug, um einer wiederholten Prüfung unterzogen zu werden.

Freilich muss ich gestehen, dass ich es schon a priori für geradezu unmöglich halte, durch Anwendung der Mathematik Thatsachen zu finden, wenn man nicht von Thatsachen ausgegangen ist. Die Mathematik ist eine rein formale Wissenschaft: sie geht von bestimmten bis zu einem gewissen Grade willkürlichen Voraussetzungen (Axiomen und Definitionen) aus und entwickelt in logischer Schlussfolge das, was in diesen Voraussetzungen enthalten ist. Die Lehrsätze der Mathematik sind sämmtlich schon in den Axiomen und Definitionen enthalten; dass wir zur Entwickelung derselben aus den gegebenen Voraussetzungen längerer Reihen von Schlussfolgerungen bedürfen, beruht auf der Beschränktheit des menschlichen Geistes, welche ihm nicht gestattet, complicirtere Verhältnisse in allen ihren Beziehungen gleichzeitig zu überschauen. Die Mathematik kann also nur zu Resultaten führen, welche schon in den Voraussetzungen enthalten sind. Nehmen wir physikalische oder chemische Thatsachen in die Voraussetzungen auf, so können auch physikalische oder chemische Thatsachen in den Resultaten enthalten sein, aber freilich nur immer solche, welche implicite auch schon in den Voraussetzungen enthalten waren. Die Mathematik liefert nur die Form des Denkens, nach welcher physikalische oder chemische Erkenntnisse mit einander verbunden werden können: man könnte sie die Logik der physikalischen Wissenschaften nennen.

Bei dieser Ansicht über das Verhältniss der Mathematik zu den physikalischen Wissenschaften musste ich es für unmöglich halten, dass der Verf. des angeführten Artikels auf rein aprioristischem Wege mit Hülfe mathematischer Methoden irgend eine chemische Thatsache gefunden haben könne.

Betrachten wir etwas genauer die Entwickelungen des Verf. Er macht die *Voraussetzung* (p. 494, 495), dass die Eigenschaften einer aus C, H, O bestehenden chemischen Verbindung abhängig seien von der Anzahl der Aequiva-

lente jener Elemente, aus welchen die Verbindung besteht; diese Voraussetzung wird dann in mathematischer Form ausgedrückt. Die folgenden Entwickelungen sind unantastbar bis zu der Gleichung:

$$(5)\ D = U_1 - U = \Delta\left(\frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta}\right) + \frac{\Delta^2}{2}\left(\frac{d^2U}{d\alpha^2} + \frac{2d^2U}{d\alpha d\beta} + \frac{d^2U}{d\beta^2}\right) + ..$$

In dieser Gleichung bezeichnen α und β die Anzahl der in den Verbindungen der betreffenden homologen Reihen enthaltenen Kohlenstoff- und Wasserstoff-Aequivalente, Δ die Zahl der CH-Aequivalente, um welche sich eine dieser Verbindungen von einer anderen derselben Reihe angehörigen unterscheidet; D ist die Differenz beider Verbindungen in Betreff einer beliebigen Eigenschaft, die für die eine mit U, für die andere mit U_1 bezeichnet wird.

Wir wollen versuchen, mit Worten auszudrücken, was diese Gleichung aussagt, die, um genau richtig zu sein, bis ins Unendliche mit stets steigenden Potenzen von Δ und steigender Ordnung der Differentialquotienten von U fortgeführt werden müsste. So lange die Function $U = F(\alpha, \beta)$ nicht näher bestimmt ist, sagt die Gleichung nur aus, dass die Differenzen der Eigenschaften homologer Verbindungen unter Anderem auch von der Grösse der Differenz ihrer CH-Aequivalente abhängig ist; die Art dieser Abhängigkeit bleibt vollkommen unbestimmt. Es wird also durch diese Gleichung *nichts Anderes ausgesagt, als was schon in der Voraussetzung enthalten war.*

Die Gleichungen

$$(6)\ D = U_1 - U = \Delta\left(\frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta}\right)$$

und

$$(8)\ D = U_1 - U = k\Delta,$$

in welcher letzteren k eine Constante bezeichnet, ergeben sich aus der Gleichung (5) nur vermittelst der *weiteren Voraussetzung*, dass die ersten Differentialquotienten von U „in diesem Falle als constant angesehen werden können". Die Gleichung (8) ergiebt dann das Resultat, dass D proportional Δ sei, dass also die Differenzen der Eigenschaften proportional den Differenzen in der Zahl der CH-Aquiva-

lente seien. Da aber mit der Voraussetzung der Constanz des Differentialquotienten die Function $U = F(\alpha, \beta)$ als Function vom ersten Grade vorausgesetzt wird, so liegt es für jeden Kundigen auf der Hand, dass dieses Resultat schon in der zweiten Voraussetzung enthalten war, dass also nur bewiesen wird, was in vollkommen willkührlicher Weise vorher vorausgesetzt wurde. — Da aber dieses Resultat mit den Resultaten der directen Beobachtungen, namentlich über die Differenzen der Siedepunkte nicht genau übereinstimmt, so wird die zweite willkührliche Voraussetzung vom Verf. wiederum willkührlich in der Weise modificirt, dass er sie als *nur annähernd* richtig ansieht; und aus dieser dritten Annahme wird dann (Gleichung 9) entwickelt, dass auch die Proportionalität der Differenzen *nur annähernd* genau sei.

Aus den obigen Auseinandersetzungen ergiebt sich, dass die Rechnungen des Verf. als Resultate immer nur das ergeben, was implicite schon in den Voraussetzungen enthalten war. Wir müssen daher auch diesen Versuch, im Gebiete der Naturwissenschaften allgemeine Sätze auf aprioristischem Wege zu deduciren, für eben so misslungen erklären, wie die so häufig und in der verschiedensten Form wiederholten analogen Versuche älterer Forscher. — Hätte der Verf., der in seinen Rechnungen sich als gewandter Mathematiker zeigt, seine Aufgabe darauf beschränkt, darzuthun, dass allgemeine Sätze, welche auf inductivem Wege aus einzelnen concreten Resultaten abstrahirt worden sind, sich sehr wohl in mathematischer Form *darstellen* lassen, so müssten wir für diesen speciellen Fall diese Aufgabe als glücklich gelöst betrachten; auch wir hegen die Ueberzeugung, dass die mathematische Form der Darstellung in der theoretischen Chemie allmählich immer ausgedehntere Anwendung finden werde, aber wir glauben, namentlich in jetziger Zeit darauf aufmerksam machen zu müssen, dass es nothwendig ist, sich die Aufgabe und die Grenzen der Mathematik klar zu machen, um nicht durch Ueberschreitung derselben auf Abwege zu gerathen.

L.

Ueber merkwürdige Krystalle von Steinsalz.

Von

Fr. v. Kobell.

Die Krystalle, welche ich beschreiben will, stammen aus einem verlassenen Sinkwerk (Zweibrücken-Sinkwerk) in Berchtesgaden, wo sie auf einer Kluft auf gypshaltigem Salzthon vorgekommen sind. Diese Krystalle sind Combinationen des Hexaëders mit dem Tetrakishexaëder $\infty O 2$, von 143° 7′ 48″ Kantenwinkel. Die Fläche der letzteren Gestalt kommen auf eine merkwürdige Weise nur zur Hälfte vor, und man hat ein vollkommenes Bild ihrer Vertheilung, wenn man den Würfel nach Art eines Rhomboëders nach der Axe aufstellt, welche durch die unveränderten Ecken geht. Die Tetrakishexaëderflächen bilden dann Zuschärfungen an den im Zickzack liegenden Kanten, welche den Randkanten eines Rhomboëders entsprechen würden. Die übrigen Kanten des Würfels sind vollkommen unverändert, und das ist bei allen Krystallen der Fall, die ich, einige zwanzig, beobachten konnte. Die Combination vom Calcit, Fig. 1, gleicht diesen Krystallen. An vielen Individuen ist die relative Flächenausdehnung etwa wie in Fig. 1, an manchen aber ist das Skalenoëder t vorherr-

Fig. 1.

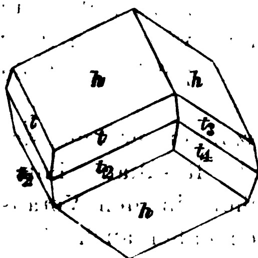
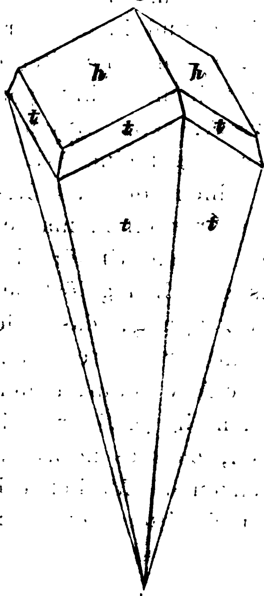


Fig. 2.



sehend und h untergeordnet. An anderen läuft die eine Hälfte der t-Flächen fast in eine Spitze zusammen, während die andere wenig ausgedehnt ist, ähnlich Fig. 2. Bei mehreren beobachtet man noch eine Eigenthümlichkeit, die den Krystall ausserordentlich entstellt; an solchen sind die Flächen t und t Fig. 1 sehr klein, die t_2 und t_3 aber fast wie in Fig. 2 ausgedehnt, während die Flächen t_3 und t_4 beide gleichmässig vergrössert vorkommen, indem t_3 sich nach unten verlängert und in der Mitte des Krystalls t_4 dessen Verlängerung fortsetzt. Mit diesen Krystallen kommen andere vor, welche durch Ausdehnung zweier Würfelflächen als Tafeln, manchmal nur von Papierdicke, erscheinen. Sie haben oft ungleiche Dimensionen und entsprechen die längeren Seiten entweder einem Paar der Würfelflächen wie Fig. 3 oder einem Paar der Tetrakishexaëderflächen wie Fig. 4, aber auch solche kommen vor, wo die Ausdehnung der beiderleiFlächen die Tafel mit ziemlich gleichen Seiten begrenzt, wie Fig. 5. Alle diese Krystallvarietäten sind häufig zu Zwillingen verwachsen, nach dem gewöhnlichen Gesetz, dass sie eine Eckenaxe des Würfels gemeinschaftlich haben und ein Individuum gegen das andere um 60° gedreht ist. Sämmtliche Flächen sind meist sehr eben und seltsamerweise sitzen oft zwischen und auf dergleichen verzerrten Combinationen vollkommen scharf ausgebildete Würfel ohne eine Spur der Flächen des Tetrakishexaëders. Diese Krystalle sind eine Art von Gegenstück zu den Salmiakkrystallen, welche Marx beschrieben hat (dies. Journ. L, 11)

Fig. 3.

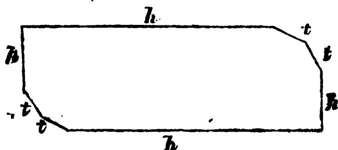


Fig. 4.

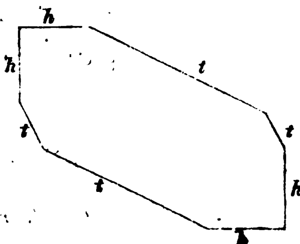
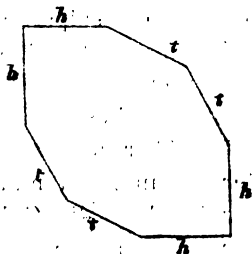


Fig. 5.



Manche sind 1 Zoll lang und frei ausgebildet, andere zu hackenförmig gebogenen Massen zusammengehäuft und verläuft dann, wenn die Individuen dünn werden, ein solches Aggregat ins Stängliche oder Fasrige. Die Krystalle sind vollkommen hexaëdrisch spaltbar und verhalten sich vor dem Löthrohr wie reines Steinsalz, indem sie aus dem Schmelzflusse mit der eigenthümlichen krystallinischen Oberfläche erstarren. Im Stauroskop zeigen sie sich einfach-brechend und ohne Polarisation. — Wenn das Gesetz der Symmetrie nicht so wohl begründet wäre, so möchte man durch diese Krystalle verleitet werden, an seiner Realität zu zweifeln; wie es ist, muss man sie als Ausnahmserscheinungen betrachten, welche fast alle Naturgesetze begleiten, ohne dass wir den Grund davon wissen.

LI.

Ueber die Wirkung der Elektricität und des Lichtes auf die wässrige Lösung gewisser Substanzen.

Von

Niépce de Saint-Victor.

(Compt. rend. t. L, p. 440.)

1) *Wirkung der Elektricität.* Wenn man in eine Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd in der Kälte einige Zeit lang Drehspähne von Kupfer oder Zink bringt, oder besser ein einfaches Element aus einer Kupfer- und einer Zinkplatte bestehend, so geht das gelbe Uransalz in das grüne über und zwar im Verhältniss zu dem Säuregrad der Lösung. Da nun die grünen Uransalze, wie Péligot gezeigt hat, die Gold- und Silbersalze reduciren, so beobachtet man an der erwähnten Lösung, dass sie ebenso

reducirend wirkt wie eine solche, welche unter gewissen Umständen der Einwirkung des Lichts ausgesetzt worden ist.

Eine Lösung von Weinsäure oder Citronensäure, in welche man während einiger Zeit Kupfer und Zink gebracht hat, reducirt gleichfalls in der Kälte das Chlorgold.

Wenn man die Leitungsdrähte (aus Platin) einer Batterie in rothen Wein, kürzere oder längere Zeit je nach der Stärke des Stroms, taucht, so ändert der Wein seine Farbe, wird alkoholreicher und nimmt einen brenzlichen Geschmack an, besonders wenn man Funken im Wein erzeugt hat.

Weisser, sehr süsser Wein, durch welchen man einen elektrischen Strom gehen lässt, verliert allen seinen Zucker reducirt die Barreswil'sche Flüssigkeit nicht mehr und wird alkoholreicher.

Eine Zuckerlösung, durch welche zur gleichen Zeit ein Strom ging, zeigte jedoch am Saccharimeter keine Veränderung. Besonders bemerkenswerth ist auch, dass alle erwähnten Lösungen durch Schütteln oder durch längeres Stehen an freier Luft (das grüne Uransalz wird dabei gelb) sehr rasch die Fähigkeit verlieren, Gold- und Silbersalze zu reduciren. Sie behalten aber diese Eigenschaft, wenn sie in einem vollen und luftdicht verschlossenen Gefäss aufbewahrt werden, gerade wie die früher von mir beschriebenen dem Lichte ausgesetzt gewesenen salpetersauren Uranlösungen.

2) *Vereinigte Wirkung der Elektricität und des Lichts.* Wenn man eine schwach angesäuerte Lösung von salpetersaurem Uranoxyd, in welche die Elemente einer einfachen Kette tauchen, dem Lichte aussetzt, so trübt sich die Flüssigkeit und es entsteht ein violetter Niederschlag, der nach Peligot's Untersuchung mit basisch salpetersaurem Uranoxyd gemengt ist. Diese Flüssigkeit reducirt Gold- und Silbersalze sehr energisch. Der violette Niederschlag, der sich nur bei vereinigter Wirkung der Elektricität und des Lichts bildet, gleicht in Farbe und Eigenschaften der Färbung, welche durch die Wirkung des Lichts auf einem

Papierblatt entsteht, das diese Farbe in der Dunkelheit nach einer gewissen Zeit verliert.

Dieser violette Niederschlag wird durch Kali grün, nimmt durch Säuren seine ursprüngliche Farbe wieder an und löst sich darin auf.

Taucht man ferner in eine Auflösung von Oxalsäure und salpetersaurem Uranoxyd die Elemente einer einfachen Kette, so entwickelt sie in der Dunkelheit allerdings Elektricität; setzt man aber den Apparat in einem Gefäss von weissem Glas der Sonne aus, so entwickeln sich in der Flüssigkeit Gasblasen (Kohlenoxyd), wodurch sie in förmliches Sieden kommt, besonders beim geringsten Schütteln. In diesem Zustande nimmt die Stärke des elektrischen Stroms sehr zu, wie sich Pouillet durch das Galvanometer überzeugte. Wenn die Oxalsäure in Ueberschuss vorhanden ist, wie es sein muss, damit die Kette lange Zeit wirkt, so bildet sich am Boden des Gefässes oxalsaures Zinkoxyd.

Die Wirkung der Kette ist nicht nothwendig, damit die Lösung des oxalsauren Uranoxyds unter dem Einflusse des Lichts Kohlenoxyd entwickelt, die Elektricität verstärkt aber die Wirkung des Lichts und umgekehrt.

Elektricität allein veranlasst ebensowenig wie die Wärme (wenn sie nicht über 100° steigt) in der Lösung des oxalsauren Uranoxyds eine Entwickelung von Kohlenoxydgas.

LII.

Die Cochenilletinctur und ihre Anwendung in der Alkali- und Acidimetrie.

Von

C. Luckow in Köln.

Die Lakmustinctur ist bisher fast ausschliesslich unter den Farbstoffen benutzt worden, um in der Alkali- und

Acidimetrie den Uebergang alkalischer Flüssigkeiten in saure und umgekehrt zu kennzeichnen.

Diese Tinctur, so grosse Vorzüge sie auch sonst haben mag, gestattet bekanntlich keine einfache, directe Bestimmung der gelösten kohlensauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden wegen der Einwirkung der durch die alkalimetrische Säure in Freiheit gesetzten Kohlensäure auf die Farbstoffe des Lakmus. Seit etwa zwei Jahren benutze ich an Stelle der Lakmustinctur die Cochenilletinctur, auf deren alkalische Reaction die freie Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff ohne Einwirkung sind.

Der rothe Farbstoff der Cochenille ist bekanntlich eine Säure, die Carminsäure, welche zu den Alkalien und alkalischen Erden eine grössere Verwandtschaft hat als die Kohlensäure, deren Salze jedoch von den in der Alkalimetrie benutzten Säuren, selbst bei sehr grosser Verdünnung derselben, leicht zersetzt werden.

Die Cochenilletinctur besitzt eine tief rubinrothe Farbe. Bei allmählicher Verdünnung mit reinstem destillirten Wasser geht diese Farbe in Orange, dann in Gelborange über, das bei Gaslicht fast farblos erscheint.

Diese Tinctur färbt die Lösungen der freien Alkalien und alkalischen Erden, sowie deren kohlensauren Salze carminroth bis violett-carminroth. Die Lösungen der starken Säuren und der sauren Salze derselben, je nach der Menge der zugesetzten Tinctur und dem Grade der Verdünnung orange bis gelborange.

Concentrirte Salpetersäure und Ammoniakflüssigkeit, ebenso concentrirte Lösungen der kohlensauren Alkalien entfärben die Cochenilletinctur nach kurzer Zeit; fast augenblicklich bewirken diess die Salzbildner und ihre Sauerstoffsäuren. Setzt man Cochenilletinctur zu den verdünnten erst genannten sauren und alkalischen Flüssigkeiten, so erhält man orange resp. carminroth gefärbte Lösungen, die meist erst nach einigen Tagen sich entfärben.

Es mögen hier einige Angaben über die Bereitung der Tinctur und die Empfindlichkeit, mit welcher ihr Farb-

stoff Alkalien, alkalische Erden, selbst Thonerde nachweist, Platz finden.

Behandelt man etwa 3 Grm. gepulverte gute Cochenille mit ¼ Liter einer Mischung aus 3—4 Vol. destillirtem Wasser und 1 Vol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln und filtrirt dann die tief rubinroth gefärbte Flüssigkeit durch schwedisches Filtrirpapier, so erhält man eine in verschlossenen Flaschen sehr beständige Farbstofflösung.

Einige Tropfen von derselben in einem Reagensgläschen mit destillirtem Wasser gemischt färben dasselbe, vorausgesetzt, dass es auch nicht die geringste Spur Ammoniak oder kohlensauren Kalk enthält, orange.

Wiederholt man diesen Versuch mit filtrirtem Regenwasser, so wird dasselbe sogleich schön carminroth gefärbt; noch intensiver zeigt Brunnenwasser (eisenfreies) diese Reaction.

Setzt man zu einem Liter ganz reinem destillirten Wasser etwas Cochenilletinctur, dass kaum eine schwach gelbliche Färbung entsteht, dann einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew., so färbt sich das Wasser nach dem Umschütteln zuerst bläulich, dann carminroth. Da ein Tropfen etwa den 20000sten Theil eines Liters ausmacht, und die Ammoniakflüssigkeit noch nicht 10 p.C. Ammoniak enthält, so lässt sich ein Theil des letzteren in mehr als 200000 Theilen Wasser gelöst deutlich mit Cochenilletinctur nachweisen.

Wird derselbe Versuch mit einem Tropfen mässig concentrirter Kalilösung wiederholt, so färbt sich das Wasser nach dem Umschütteln sogleich carminroth.

Um die Grenzen der Empfindlichkeit auf kohlensauren Kalk zu ermitteln wurde folgender Versuch angestellt:

In jedes von zwei gleich grossen Bechergläschen wurden 100 C.C. destillirtes Wasser, welches vorher mit der Tinctur schwach orange gefärbt worden war, eingegossen. Die beiden Gläschen wurden vergleichshalber neben einander auf weisses Papier gestellt und dann in das eine derselben aus einer kleinen in 0,1 C.C. getheilten Bürette Brunnenwasser tropfenweise eingelassen, welches in

10000 Theilen 3,6 Theile kohlensaure alkalische Erden — auf kohlensauren Kalk berechnet — enthielt. Schon nach Zusatz von 0,2 C.C. Brunnenwasser färbte sich die Tinctur in diesem Gläschen deutlich carminroth.

Es genügten somit 0,00007 Grm. kohlensaurer Kalk in 100 C.C. gelöst oder 7 Th. dieses Salzes in 10000000 Th. Wasser gelöst, um mit Cochenilletinctur eine deutliche alkalische Reaction hervorzurufen.

Uebergiesst man einige Körnchen gepulverten Marmor in einem Probecylinder mit etwas verdünnter Tinctur, so färbt sich bei ruhigem Stehen die unterste Schicht der Flüssigkeit deutlich carminroth, beim Umschütteln nimmt die ganze Flüssigkeit schnell diese Farbe an. Die Carminsäure zersetzt eine geringe Menge kohlensauren Kalk und das neu gebildete Kalksalz bringt die genannte Reaction hervor, welche ein Mittel bietet, in feingepulverten Mineralien, z. B. im Thon, die geringsten Mengen kohlensaurer alkalischer Erden nachzuweisen.

Setzt man zu gelösten Thonerdesalzen, z. B. zu Alaunlösung, etwas Cochenilletinctur, so entsteht kurze Zeit nach dem Umschütteln eine schön carminroth gefärbte Flüssigkeit, die bei Zusatz von etwas concentrirter Salz- oder Schwefelsäure erst nach etwa einer Stunde in eine orange gefärbte übergeht.

Bringt man jedoch vor Zusatz der Farbstofflösung etwas verdünnte Säure zur Alaunlösung, so erhält man sogleich eine orange gefärbte Lösung. Es lassen sich auf diese Weise die geringsten Mengen löslicher Thonerdesalze oder in alkalischen Flüssigkeiten gelöstes Thonerdehydrat durch eine farbige Reaction nachweisen, wenn man nur darauf achtet, die Tinctur vor dem Ansäuern zu solchen Lösungen zu setzen.

5 Grm. Ammoniakalaun wurden in einem Liter destillirten Wasser gelöst und von dieser Lösung 1 C.C., enthaltend 0,005 Grm. Alaun — entsprechend 0,00045 Grm. Thonerde — abermals auf 100 C.C. verdünnt. Zu dieser Lösung, von der 1 C.C. 0,0000045 Grm. Thonerde enthielt, würde etwas Cochenilletinctur, und nachdem die Lösung eine schön carminrothe Farbe angenommen, 10 bis 15

Tropfen concentrirter englischer Schwefelsäure gesetzt; erst nach etwa einer Stunde war das Carminroth in Orange übergegangen.

Es lässt sich durch diesen Versuch ferner nachweisen, dass bei starkem Verdünnen einer Lösung von Thonerdehydrat in Alkalien sich schon nach 12 bis 24 Stunden der ganze Thonerdegehalt ausscheidet, so dass man mittelst einer Pipette oder eines Hebers eine thonerdefreie alkalische Flüssigkeit abziehen kann.

Setzt man zu sauren Flüssigkeiten, welche Eisensalze gelöst enthalten, etwas von der Tinctur und lässt dann in die orange gefärbte Flüssigkeit verdünnte Kalilösung eintröpfeln, so tritt, wenn die freie Säure durch das Kali neutralisirt worden ist, eine dunkelviolette Färbung ein. Ist dieser Punkt erreicht, so zeigt Lakmuspapier noch saure Reaction an, bei weiterem Zusatz von Kali trübt sich die Lösung in Folge der Ausscheidung einer Verbindung von Eisenoxydul mit Carminsäure.

Brunnen- und Mineralwasser, welche neben kohlensauren alkalischen Erden kohlensaures Eisenoxydul gelöst enthalten, nehmen nach Zusatz der Tinctur eine violette Färbung an. Beim Zutröpfeln von verdünnter Säure verschwindet dieselbe, wenn die kohlensauren alkalischen Erden zersetzt worden sind, und macht einer schmutzigviolett-carminrothen Platz, sobald sich etwas Eisenoxydsalz gebildet hat. Schüttelt man kohlensaures Eisenoxydul führende Wasser in nicht ganz gefüllten gut verschlossenen Flaschen mit der eingeschlossenen Luft, so scheidet sich sehr bald Eisenoxydhydrat ab, und nach etwa 12 bis 24 Stunden kann man mittelst eines Hebers ein eisenfreies Wasser abziehen, aus dem sich bei einiger Vorsicht noch keine kohlensauren alkalischen Erden ausgeschieden haben.

Wie die Oxyde, Oxydhydrate und die kohlensauren Salze der alkalischen Erden verhalten sich auch die genannten Verbindungen einiger schweren Metalle, z. B. des Zinks und Bleis, auch diese ertheilen der Cochenilletinctur eine violett-carminrothe Färbung, die bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, resp. Salpetersäure in der Kälte allmählich, beim Erwärmen sehr bald in ein bleibendes

Orange übergeführt wird, sobald man die Säure in geringem Ueberschuss zusetzt.

Der Zinkvitriol, dessen Lösung Lakmuspapier röthet, giebt mit Cochenilletinctur eine violett-carminrothe Flüssigkeit, die bei Zusatz von etwas Säure in eine orangene übergeht.

Derartige Salze absorbiren leicht Ammoniak und Kohlensäure aus der Luft und enthalten daher kleine Mengen Oxyd oder kohlensaures Salz, das mit Carminsäure ein violett-carminrothes Salz bildet.

Die Anwendung der Cochenilletinctur in der Alkali- und Acidimetrie erlaubt es, den hierzu benutzten Maassflüssigkeiten eine stärkere Verdünnung zu geben, als diess bei Anwendung von Lakmustinctur möglich ist, und erhöht somit die Schärfe der maassanalytischen Bestimmung erheblich. Diese Tinctur hat ferner vor der Lakmustinctur den grossen Vorzug, dass sie eine einfache, directe Bestimmung der gelösten kohlensauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden und somit auch eine schnelle, genaue Titerstellung der alkalimetrischen Säuren auf eine Lösung von reinem kohlensauren Natron von bekanntem Gehalt gestattet.

Ueber die Empfindlichkeit, mit welcher die Cochenilletinctur in sehr verdünnten alkalischen und sauren Flüssigkeiten den Uebergang aus der einen in die andere Reaction anzeigt, mag hier noch Folgendes angeführt werden:

Von einer verdünnten Schwefelsäure, deren Titer durch eine Lösung von reinstem kohlensauren Natron von bekanntem Gehalt — sowohl bei Zusatz von Lakmus- wie Cochenilletinctur genau ermittelt worden war, entsprach nach 20facher weiterer Verdünnung.

1 C.C. = 0,000539 Grm. kohlens. Natron.
und enthielt 0,000407 „ Schwefelsäure.

8,15 C.C. der concentrirteren Säure sättigten 10 C.C. einer verdünnten Kalilösung, von der nach 20facher Verdünnung 1 C.C. 0,00039 Grm. Kali enthielt.

Verschiedene Raumtheile dieser sehr verdünnten Flüssigkeiten wurden nun mit einander titrirt, und es ergab sich, dass das ursprüngliche Verhältniss *genau* constant geblieben war.

Es geht daraus hervor, dass, da selbst 1 Tropfen oder 0,05 C.C. dieser Lösungen noch die Endreaction deutlich hervortreten liess, sich mit Cochenilletinctur noch 0,00002 Grm. KO oder SO_3 bestimmen lassen; mit Lakmustinctur ist diess unmöglich. Um die gelösten kohlensauren alkalischen Erden oder die gebundene Kohlensäure im Brunnenwasser maassanalytisch zu bestimmen, genügt es in der Regel, ½ Liter davon in Arbeit zu nehmen. Man setzt so viel Cochenilletinctur zu diesem Volumen Wasser, dass eine deutliche, jedoch nicht intensive carminrothe Färbung entsteht, und lässt dann unter stetem Umrühren von der alkalimetrischen Säure — Schwefelsäure — so viel zutröpfeln, bis der letzte Stich in Carminroth vollständig verschwunden ist und ein weiterer Tropfen Säure in der orange oder gelborange gefärbten Flüssigkeit keine Veränderung der Farbe mehr hervorbringt. Berechnet man die zur Zerstörung des Carminroth gebrauchten Cubikcentimeter Säure auf kohlensauren Kalk oder Kohlensäure, so macht man in ersterem Falle einen *kleinen* Fehler, wenn der Gehalt des Wassers an kohlensaurer Magnesia nur gering ist, da sich das Aequivalent des kohlensauren Kalks zu dem der kohlensauren Magnesia wie 100 : 84 verhält. Für technische Zwecke ist diese Methode sehr brauchbar.

Von dem Wasser zweier Kölner Strassenbrunnen, die nahe bei einander liegen, wurden nach dieser Methode 500 C.C., 250 C.C. und 100 C.C. mit einer verdünnten Schwefelsäure titrirt, von der 1 C.C. 0,01017 Grm. kohlensauren Kalk sättigte.

Es erforderten von

	Brunnen I.	Brunnen II.
500 C.C.	17,7 C.C. Säure.	16,8 C.C. Säure.
250 „	8,85 „ „	8,4 „ „
100 „	3,55 „ „	3,4 „ „ (nicht ganz 0,4 C.C.)
10000 Th. Wasser enthielten somit:	3,6 Grm.	3,416 Grm. kohlens. Kalk.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass, da 1 Tropfen Säure = 0,05 C.C., entsprechend 0,0005 Grm. kohlensauren Kalk, die Endreaction deutlich hervortreten liess, derselbe in einer weiteren 10000fachen Verdünnung noch zersetzend auf den carminsauren Kalk wirkte.

Bestimmt man nach Abdampfen von ein oder mehreren Liter Wasser bis auf einen kleinen Rest den Kalkgehalt des Wassers als kohlensauren Kalk nach vorhergegangener Fällung als oxalsaures Salz und zieht den an Schwefelsäure und Salzsäure gebundenen Kalk ab, so erhält man Resultate, die mit der maassanalytischen Bestimmung des kohlensauren Kalks sehr gut übereinstimmen, wenn der Gehalt des Wassers an kohlensaurer Magnesia nur gering ist.

Unter etwa 80 Wasserproben aus Stationsbrunnen auf der Köln-Mindener und Köln-Giessener Eisenbahn, die ich auf die gelösten mineralischen Stoffe untersuchte, welche hauptsächlich die Bildung des Kesselsteins veranlassen, waren nur wenige, die, nachdem das Wasser einige Tage in grossen gut verschlossenen und nicht ganz vollen Flaschen gestanden, ihren Eisengehalt nicht vollständig abgesetzt hatten; kohlensaurer Kalk hatte sich nicht ausgeschieden.

Ein Brunnen und ein Bohrloch auf der Station Dortmund zeichneten sich besonders dadurch aus, dass während längerer Zeit der Gehalt ihres Wassers an kohlensauren alkalischen Erden sehr beständig blieb.

So enthielten 10 Liter zu 10000 Grm. angenommen:

		kohlens. Kalk des Wassers im Brunnen.	im Bohrloch.
im Sommer 1859		3,135 Grm.	
berechnet nach vorhergegangener Fällung als oxals. Kalk.			
im Herbst 1859	maassanalyt.	3,110 Grm.	
im Frühjahr 1860	"	3,135 "	maassanalytisch.
im Herbst 1860	"	3,124 "	3,051 Grm.
im Frühjahr 1861	"	— "	3,051 "
im Herbst 1861	"	3,120 "	3,049 "

Auch zu diesen maassanalytischen Bestimmungen wurden 500 C.C. Wasser in Arbeit genommen. Die Menge des darin gefundenen kohlensauren Kalks wurde dann auf das 20fache Volumen oder Gewicht des Wassers berechnet. Die Uebereinstimmung in den auf diese Weise erhaltenen Resultaten bei dem Wasser des Bohrlochs ist wirklich überraschend.

Auch für die Agriculturchemie und die chemische Geologie wird die Cochenilletinctur ein ganz brauchbares Reagens sein.

LIII.

Ueber den grünen Farbstoff, welchen gewisse französische Kreuzdornarten enthalten, verglichen mit dem chinesischen.

Von

Rommier.

(Compt. rend. t. L, p. 113.)

Ich lasse die frische Rinde des Kreuzdorns (*Rhamnus carthartícus*) mit so viel Wasser, dass sie vollständig darin untertaucht, während einer halben Stunde kochen, dann erkalten, decantire die Lösung und überlasse sie 48 Stunden der Ruhe decantire darauf abermals und verdünne die Flüssigkeit mit einem Drittel ihres Volumens Kalkwasser. Am anderen Tage giesse ich eine gesättigte Alaunlösung zu, 7—8 Grm. auf 1 Liter, und lasse während 24 Stunden absetzen. Nach dieser Zeit setze ich auf 1 Liter 4—5 Grm. kohlensaures Natron in Lösung zu, lasse 1—2 Stunden absetzen, decantire und filtrire dann. Kalkwasser, Alaun und kohlensaures Natron bilden braune Niederschläge, die nicht jedes Mal abzufiltrirt werden brauchen.

Nach dieser Reinigung ist die Flüssigkeit zum Gebrauch geeignet. Will man damit färben, so braucht man

nur einen baumwollenen oder leinenen Stoff darin einzutauchen und im Schatten aufzuhängen, so dass er rasch trocknet, er nimmt alsdann eine grüne Farbe an. Nach 4—5maligem Eintauchen und Trocknen erhält man die stärkste Nuance; sie ist aber immer etwas blass und wenig lebhaft bei künstlichem Lichte.

Soll statt direct auf Baumwolle zu färben der Farbstoff gefällt werden, um die dem Lo-Kao der Chinesen ähnliche Substanz zu erhalten, so nimmt man die vom Niederschlag durch kohlensaures Natron ablaufende gelbe Flüssigkeit und setzt sie in sehr flachen Gefässen der Sonne aus. Es entsteht alsdann ein brauner Niederschlag, welcher fast sogleich grün wird, diese Fällung hört jedoch bald auf. Um sie fortzusetzen, giebt man von Zeit zu Zeit und abwechselnd einige Tropfen Alaun- und kohlensaure Natronlösung oder besser Zuckerkalklösung zu. Die Operation ist nach 2—3 Tagen im Sonnenlichte beendigt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und in Essigsäure gelöst, aus der grünen Lösung durch Ammoniak der Farbstoff gefällt, auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

Wie man aus diesen Versuchen sieht präexistirt das chinesische Grün nicht in der Rinde des Kreuzdorns, sondern entsteht durch Zersetzung einer noch unbekannten Substanz unter dem Einfluss des Lichts und in Gegenwart von Alkalien, wie freier Kalk, Zuckerkalk, kohlensaures Natron. Bemerkenswerth ist, dass, während die Sonne nothwendig zur Fällung des Farbstoffs ist, sie vermieden werden muss beim Färben der Stoffe, welche wahrscheinlich die Rolle eines porösen Körpers spielen, der bei Gegenwart des Lichts das chinesische Grün höher oxydirt. Auch die Chinesen können nur im Winter bei trockner Witterung färben. Der Farbstoff des Rhamnus ist aber wahrscheinlich weniger veränderlich, denn ich konnte bei meinen Versuchen von Januar bis Juli stets auf Baumwolle färben oder den Farbstoff ausfällen.

Wie das Lo-Kao der Chinesen ist dieser Farbstoff löslich in Essigsäure, den Lösungen von Alaun, kohlensaurem und phosphorsaurem Natron, schwach in Ammoniak, welch

letzteres vorzüglich den gelben Bestandtheil des Farbstoffs zu lösen scheint. Die grösste Analogie zeigt er aber durch die Reactionen mit Zinnchlorür und Schwefelammonium, welche nach Persoz charakteristisch für das Lo-Kao sind.

Saures Zinnchlorür reducirt den Farbstoff zu einem orangegelben, der beim Aussetzen an die Luft wieder grüne Farbe annimmt.

Schwefelammonium löst den Farbstoff wenig auf und färbt ihn purpurroth mit einem Stich ins Braune; färbt man darin einen Seiden- oder Baumwollenstoff und setzt ihn der Luft aus, so nimmt er eine grüne aber nicht schöne Farbe an.

Der Farbstoff löst sich nicht in kochendem Seifenwasser.

Der aus dem Kreuzdorn erhaltene Farbstoff zeigt also fast alle chemischen Reactionen wie der Thonerdelack des Lo-Kao, das darin vorhandene Gelb ist jedoch nicht so brillant wie beim chinesischen Farbstoff.

LIV.
Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Prag.

Von

F. Rochleder.

(Im Auszuge aus dem 44. Bande d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien.)

I. Aloë succotrina.

Herr Czumpelick, Stipendist am chemischen Laboratorium, ist seit zwei ein halb Jahren mit der Untersuchung dieser Substanz beschäftigt. Bekanntlich hat bis jetzt die Untersuchung dieser Aloësorte zu keinem weit

ren Ergebnisse geführt, als dass man das von Smith 1850 aus der Barbadoes-Aloë dargestellte Aloïn nicht daraus darzustellen im Stande war. Alle bis jetzt vorgenommenen Untersuchungen haben über die eigentlichen Bestandtheile der *Aloë succotrina* keinen Aufschluss gegeben.

Ich habe Herrn Czumpelick desshalb veranlasst, sich mit der Untersuchung dieser Aloësorte zu beschäftigen. Es ist ihm so wenig als seinen Vorgängern gelungen, Aloïn daraus darzustellen, dagegen hat er einen farblosen, in zollangen Nadeln krystallisirten Körper daraus erhalten, dessen Darstellung ich hier nur kurz beschreibe, indem sie Gelegenheit giebt, anderer Bestandtheile der Aloë Erwähnung zu thun.

Wird *Aloë succotrina* in weiten Glasgefässen oder in einer Destillirblase mit einer bestimmten Menge von Aetznatron, das in viel Wasser gelöst ist, erwärmt, so löst sie sich zu einer Flüssigkeit, aus der sich etwas Sand und derlei Unreinigkeiten absetzen. Beim Kochen schäumt diese Flüssigkeit stark im Beginne, nach einiger Zeit hört das Schäumen auf, worauf die Flüssigkeit nicht mehr weiter erhitzt wird. Es destillirt dabei ein trübes Wasser über von eigenthümlichem Geruch. Versetzt man dieses Destillat mit einigen Tropfen Schwefelsäure, so ändert sich der Geruch sogleich und wird äusserst angenehm, ähnlich dem von Rosenholz. Die Schwefelsäure sättigt eine äusserst kleine Menge einer flüchtigen Base. Durch Auflösen von Kochsalz und Rectificiren des gereinigten Destillats, endlich durch Abdestilliren über Chlorcalcium erhält man Tropfen eines dickflüssigen ätherischen Oeles von blassgelblicher Farbe und angenehmem Geruch. Bei der Destillation konnte sonst kein Körper wahrgenommen werden. Die Aloëlösung in der Natronlauge enthält nun einen krystallisirten, oben erwähnten Körper, und mehrere Harze, nebst einer sehr kleinen Menge einer flüchtigen fetten Säure. Wird die klare Flüssigkeit mit einer Säure versetzt, z. B. Schwefelsäure und mit Aether geschüttelt, so färbt sich dieser intensiv gelb. Er hinterlässt beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand von intensiv gelber Farbe. Schüttelt man die ätherische Lösung mit

einer Ammoniaklösung, so färbt sich diese intensiv carminroth. Dieser krystallinische Rückstand löst sich in siedendem Wasser, wobei etwas Harz ungelöst bleibt. Die siedende wässrige Lösung giebt ihre gelbe Farbe an Thierkohle ab, und beim Erkalten scheiden sich ungefärbte Krystalle ab, die sich nunmehr ohne Färbung in Alkalien lösen und ohne Rückstand flüchtig sind.

Bei dem Zusatz von Säuren zu der alkalischen gekochten Aloëlösung scheiden sich grosse Mengen von Harz ab, das anfangs halbflüssig, nach dem Trocknen spröde wird. In der Flüssigkeit, die von diesem Niederschlage getrennt wird, sind ausser dem krystallisirten Körper noch zwei harzähnliche Körper enthalten, abgesehen von der durch Ammoniak und Luft carminroth sich färbenden Substanz und Spuren von flüchtiger fetter Säure.

II. Saponin.

Das Saponin, über welches ich bei der Publication der Untersuchung der Rosskastanie mir ausführlichere Mittheilungen zu machen vorbehalte, wird bekanntlich durch Säuren, am besten Salzsäure, in wässriger Lösung bei der Siedhitze zersetzt, unter Ausscheidung von gelatinösen Flocken. Diese Flocken entstehen gleichzeitig mit einem gelöst bleibenden Kohlehydrate. Herr v. Payr, Assistent am hiesigen Laboratorium, hat diese Flocken in alkoholischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt, und dadurch diese Substanz weiter und vollständig gespaltet. So wie Hlasiwetz durch dieses Verfahren das Chinovabitter oder Chinovin zerlegte und die Chinovasäure gewann, gelang es dem Dr. v. Payr aus dem Product, welches er behandelte, eine Substanz von ganz ähnlichen Eigenschaften darzustellen, die jedoch nicht identisch mit der Chinovasäure ist.

III. Chrysophansäure.

Der Stipendist Herr Friedrich Pilz hat auf meine Veranlassung Versuche angestellt über die aus Rhabarber dargestellte Chrysophansäure. Schlossberger und

Döpping haben bekanntlich diese Substanz in der Rhabarber aufgefunden, und die Zusammensetzung derselben wurde von diesen Chemikern mit demselben Resultate ausgemittelt, wie Heldt und ich sie für die Chrysophansäure aus *Parmelia parietina* fanden. Die Formel, welche Gerhardt später für diese Säure aufstellte, verlangt einen viel höheren Kohlenstoffgehalt und einen etwas kleineren Gehalt an Wasserstoff als er bei den Analysen sich ergeben hatte. v. Thann hat im Jahre 1858 im Laboratorium des Herrn Prof. Redtenbacher das Rumicin untersucht und dessen Identität mit der Chrysophansäure nachgewiesen. Er erhielt bei seinen Analysen des Rumicin einen grösseren Kohlenstoffgehalt als ihn die Analysen von Heldt und mir, von Schlossberger und Döpping gegeben hatten. Gestützt auf den höheren Kohlenstoffgehalt bei seinen Analysen nimmt v. Thann die Formel, welche Gerhardt vorgeschlagen, als richtig an, und ererklärt den geringeren Kohlenstoffgehalt, wie die früheren Analysen ihn ergeben hatten, für Folgen eines bei den Analysen stattgehabten Verlustes. Da nun die Analysen von Schlossberger und Döpping nach einer anderen Methode ausgeführt waren als die von mir und Heldt gemachten, so schien mir die Sache einer Wiederholung werth, um so mehr, als sich aus der Beschreibung des Rumicin von v. Thann ergab, dass die Substanz nicht vollkommen rein war, und andererseits die Zahlen, welche die Formel von Gerhardt verlangt, auch die Berechnung anderer Formeln zulässt.

Ich veranlasste Herrn Pilz, einerseits die Chrysophansäure in reinem Zustande zu analysiren, und andererseits zu versuchen, durch Chloracetyl ein Substitutionsproduct darzustellen, um die Formel der Chrysophansäure festzustellen, da sich durch Verbindung mit Basen das Ziel nicht erreichen lässt.

Die Chrysophansäure, welche zu diesen Versuchen diente, war von Dr. Cl. Marquart in Bonn bezogen. Sie hatte den Geruch des Rheum und zeigte ein Verhalten, welches etwas von dem der reinen Säure abwich. Es wurde desshalb eine Reinigung der Substanz vorgenommen.

Die weingeistige Lösung gab mit etwas Bleizuckerlösung einen dunklen Niederschlag, der zu einer fast schwarzen Masse eintrocknete. Die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung war nunmehr gelb, nicht wie ursprünglich rothbraun. Durch Schwefelsäure wurde das Blei entfernt, durch Wasser aus der bleifreien Flüssigkeit die Chrysophansäure gefällt.

Die abgeschiedene Säure wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Da die Chrysophansäure selbst in siedendem Weingeist ziemlich schwer löslich ist, so blieb beim Behandeln der Chrysophansäure mit siedendem Weingeist der grössere Antheil ungelöst, während sich die leichter löslichen harzigen Verunreinigungen lösten. Die mit diesen Harzen gelöste Säure wurde auf die angegebene Weise, getrennt von denselben, wieder erhalten.

Der mit Alkohol ausgekochte und wegen Mangel an der nöthigen Menge des Lösungsmittels ungelöst gebliebene Antheil wurde nun einmal aus Alkohol auskrystallisirt.

I. 0,2015 Chrysophansäure gaben, mit chromsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd verbrannt, 0,5105 Kohlensäure und 0,084 Wasser.

Dieselbe Säure, welche zur Analyse gedient hatte, wurde nochmals aus Weingeist umkrystallisirt und analysirt.

II. 0,1945 Säure gaben 0,4885 Kohlensäure und 0,0815 Wasser.

Herr Pilz krystallisirte die Säure nun noch zwei Mal aus Alkohol um. Diese vier Mal umkrystallisirte Säure wurde analysirt.

III. 0,1945 Säure gaben 0,485 Kohlensäure und 0,079 Wasser.

In 100 Theilen geben also diese Analysen folgende Mengen Kohlen- und Wasserstoff:

	I.	II.	III.
C	69,08	68,48	68,00
H	4,61	4,65	4,51

Das zeigt eine constante Abnahme von Kohlenstoff mit zunehmender Reinheit der Substanz.

Ich setze die Ergebnisse der Analyse des Herrn Pilz Nr. III. neben die Zahlen, welche ich mit Heldt und die Herren Schlossberger und Döpping erhalten haben:

	Pilz.	F. R. u. H.	Schl. u. D.
C	68,00	67,90	68,09	68,12
H	4,51	4,57	4,60	4,24

Berechnet.				Berechnet.		
C 20 =	120	68,18		C 28	168	69,42
H 8 =	18	4,55		H 10	10	4,12
O 6 =	48	27,27		O 8	64	26,46

Die Uebereinstimmung ist vollkommen; sie zeigt, dass die Formel von Gerhardt unmöglich die wahre Zusammensetzung der Chrysophansäure ausdrücken kann.

Herr Pilz liess Chloracetyl auf Chrysophansäure wirken. In einer Retorte wurde die Säure mit Chloracetyl übergossen und im Wasserbade gelinde erwärmt. Der Hals der Retorte war mit einem Liebig'schen Kühler verbunden, der nach aufwärts gerichtet, das Zurückfliessen des abdestillirenden Chloracetyls bezweckte.

Unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure löste sich nach und nach die Chrysophansäure zu einer braungelben Flüssigkeit auf.

Aus dieser wurde bei einer Temperatur von 40° C. durch einen Strom von trockner Kohlensäure das Chloracetyl weggetrieben. Es bleibt eine Masse zurück, die mit wenig Aether übergossen, an diesen ein braunes Harz abgiebt, während ein hellgelber Körper als schwer löslich im Aether zurückbleibt. Durch Waschen mit kleinen erneuten Mengen von Aether lassen sich die anhängenden Harztheile entfernen. Man löst nun die hellgelbe in Aether schwer lösliche Masse in einer hinreichend grossen Aethermenge auf, und trennt die gelbe Lösung von einigen in Aether unlöslichen, bräunlichgelben Klümpchen einer schmierigen Substanz.

Die acetylirte Chrysophansäure krystallisirt aus der Aetherlösung beim Verdunsten des Aethers in kleinen hellgelben Krystallen heraus. Die Farbe ist viel lichter gelb als die der reinen Chrysophansäure. In der Mutterlauge bleiben die letzten Reste des in Aether leichter

löslichen harzigen Nebenproducts von brauner Farbe. In Weingeist, selbst wenn er viel Wasser enthält, sind die Krystalle der acetylirten Chrysophansäure, namentlich in der Wärme, löslich. Bei längerem Stehen einer weingeistigen Lösung zersetzt sich jedoch dieser Körper zum Theil in Chrysophansäure und Essigsäure.

Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit der weingeistigen Lösung darf man sich des Weingeistes nicht zur Reinigung des Products bedienen, welches bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Chrysophansäure entsteht. Die harzartigen Nebenproducte sind fast unlöslich in stark wasserhaltigem Weingeist, und die Anwendung des Weingeistes wäre in dieser Beziehung der des Aethers unbedingt vorzuziehen.

Eine Analyse der acetylirten Chrysophansäure gab folgende Resultate:

0,2125 gaben 0,5205 Kohlensäure und 0,082 Wasser, oder in 100 Theilen:

C	66,81
H	4,32

Diese Zahlen zeigen, dass 4 Aeq. Acetyl an die Stelle von 4 Aeq. Wasserstoff in das Anhydrid der Chrysophansäure eingetreten sind.

Die Formel der Chrysophansäure $= C_{20}H_8O_6$ gesetzt, ist ihr Anhydrid $C_{40}H_{14}O_{10}$.



$$C_{40}H_{14}O_{10} - H_4 + 4(C_4H_3O_2) = C_{56}H_{22}O_{18}.$$

Diese Formel verlangt folgende Zusammensetzung der acetylirten Säure:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{56}	= 336	66,932	66,81
H_{22}	= 22	4,382	4,32
O_{18}	= 144	28,686	28,87
	502	100,000	100,00

Vergleichen wir die Zusammensetzung der Chrysophansäure mit der Zusammensetzung anderer Körper, welche in ihren Eigenschaften mit ihr eine grosse Aehnlichkeit zeigen, so stellt sich heraus, dass das Purpurin aus der Krappwurzel $= C_{18}H_6O_6$ der Chrysophansäure sowohl in vielen Eigenschaften ähnlich als auch seiner Zusammensetzung nach homolog ist. $C_{18}H_6O_6$ = Purpurin

unterscheidet sich von der Chrysophansäure = $C_{20}H_8O_6$ durch einen Mindergehalt von C_2H_2. Von dem Alizarin unterscheidet sich die Chrysophansäure durch ein + von 2 Aeq. Wasserstoff.

IV. Epacris.

Ich habe Herrn Tonner die Blätter von *Epacris*, welche die kais. Academie durch Vermittellung der Expedition der Novara mir zugesendet hatte, zur Untersuchung übergeben. Er hat sich, ehe die Arbeit vollendet war, behufs der Uebersiedelung an seinen Bestimmungsort genöthigt gesehen, das Laboratorium zu verlassen. In den Blättern dieser Pflanze, die leider mit dem Seewasser in Berührung gekommen waren und dadurch eine Menge Kochsalz enthielten, fand Herr Tonner neben anderen Stoffen eine sogenannte Gerbsäure und einen eigenthümlichen, in vielen Beziehungen dem Bienenwachs ähnlichen, aber sublimirbaren Körper, auf den ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen werde.

Der sogenannte Gerbstoff dieser Pflanze, die in ihrer Heimath die Stelle unserer *Erica*-Arten vertritt, giebt bei der Behandlung mit Salzsäure ein prachtvoll rothes Spaltungsproduct, welches identisch ist mit dem Spaltungsproduct, welches der Gerbstoff der Rosskastanien durch Salzsäure liefert. Das Spaltungsproduct des Gerbstoffes aus *Ledum palustre*, der Leditannsäure von Willigk hat dieselbe procentische Zusammensetzung. Wir sehen also, dass eine Pflanze der Familie der Ericineen, die in unserem Klima gedeiht, denselben Stoff producirt, welcher in einer Pflanze einer nahe verwandten Familie, der der Epacrideen unter einem anderen Himmelsstriche erzeugt wird. Der Gerbstoff selbst, der in den Epacrisblättern enthalten ist, weicht dagegen von dem des *Ledum palustre* in manchen Reactionen ab, was offenbar von einer Verschiedenheit des zweiten Spaltungsproductes beider Körper abhängt. Bei der Publication der Untersuchung des Kastaniengerbstoffes, der mit Salzsäure dasselbe Spaltungsproduct liefert, werde ich auf diese Substanzen, sowie auf die

Gerbstoffe der anderen Ericineen, deren Spaltungsproducte einer homologen Reihe angehören, ausführlicher zurückzukommen Gelegenheit haben.

LV.

Ueber Kreatinin.

Die lückenhaften Angaben über den Gehalt des Harns an Kreatinin haben Dr. C. Neubauer veranlasst, nicht nur Bestimmungen desselben zu machen, sondern auch das Verhalten des Kreatinins gegen einige Verbindungen zu studiren (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 27). *)

Um die Grenze kennen zu lernen, bis zu welcher die Genauigkeit der Bestimmung des Kreatinins durch Chlorzink reicht, hat der Verf. zunächst eine Anzahl Versuche mit reinem Kreatinin gemacht. Dieses wurde gewonnen durch Verdampfen von 1000 Pfd. frischem Harn nahe bei der Siedhitze bis zu $\frac{1}{8}$ oder $\frac{1}{10}$ des Volums, Zusatz von Chlorcalcium und Kalkmilch und Verdunsten des Filtrats in gelinder Wärme, bis das meiste Chlornatrium auskrystallisirt war. Dann versetzte man den syrupdicken Rückstand mit einer höchst concentrirten säurefreien Chlorzinklösung, wusch den nach 3—4 Wochen entstandenen Krystallbrei mit kaltem Wasser gut aus und zersetzte ihn mit frischem Bleioxydhydrat. Hierbei bildet sich stets etwas Kreatin, von welchem das Kreatinin mit Alkohol ausgezogen wurde. Die aus 3000 Pfd. Harn erhaltene Quantität Chlorzink-Kreatinin betrug 650 Grm. Berechnet man daraus die Menge Kreatinin, welche in 24 Stunden in je 3—4 Pfd. Harn enthalten ist, so ergiebt sich dieselbe zu 0,53 Grm., wahrscheinlich zu gering, weil ein Theil Kreatinin leicht während der Operation zersetzt wird.

*) Vergl. Loebe, Beiträge zur Kenntniss des Kreatinins, dies. Journ. LXXXII, 170. D. Red.

Wenn Kreatin genau von Kreatinin getrennt werden soll, muss das Gemisch mit absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur digerirt werden, in der Hitze löst sich sonst stets etwas Kreatin mit auf. Die alkoholische Lösung des Kreatinins verdunstet man zur Krystallisation und wäscht die Krystalle des Kreatinins mit Alkohol aus. Solches rein erhaltenes Kreatinin wurde zur Prüfung mit Chlorzink verwendet.

Wenn etwa 0,9 Grm. desselben in 2—3 C.C. Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol auf 160 C.C. verdünnt waren, setzte man ½ C.C. einer weingeistigen Chlorzinklösung von 1,195 spec. Gew. hinzu, liess 48 Stunden an einem kühlen Orte stehen und brachte den Niederschlag auf ein gewogenes Filtrum. Das Auswaschen mit absolutem Alkohol begann nach Abfluss der Mutterlauge. Es wurden von 100 Th. Kreatinin durchschnittlich 99,14 Th. wieder erhalten, so dass die Bestimmung so genau ist, wie die des Kaliums durch Platinchlorid.

Reines Chlorzink-Kreatinin löst sich nach directen Versuchen in 9217 Th. Alkohol von 98 p.C. bei +15—20° C. und in 5743 Th. Alkohol von 87 p.C.

Um das Kreatinin im Harn zu ermitteln, wurden etwa 300 C.C. Harn (innerhalb 24 Stunden gelassen) mit Kalkmilch und Chlorcalcium gefällt, das Filtrat im Wasserbad fast zur Trockne verdampft und noch warm mit 30—40 C.C. Alkohol von 95 p.C. gemischt. Nach 4—5 Stunden kalten Stehens filtrirte man, wusch das Filter mit wenig Weingeist nach und versetzte das Filtrat mit ½ C.C. einer weingeistigen Chlorzinklösung von 1,2 spec. Gew., indem tüchtig umgerührt wurde. Nach 3—4tägigem kalten Stehen wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit Weingeist ausgewaschen, bis das Ablaufende nicht mehr auf Chlor reagirte, und bei 100° getrocknet gewogen.

Die Versuche, welche der Verf. mit seinem eignen Harn anstellte, ergaben, dass bei gemischter aber proteïnreicher Nahrung in 1609 C.C. während 24 Stunden gelassenen Harns etwa 1,166 Grm. Kreatinin enthalten waren, corrigirt 1,12 Grm.

Das auf diese Weise abgeschiedene Kreatinin-Chlorzink stellt nämlich ein gelbliches Pulver mikroskopischer Kugeln dar, welches nicht rein ist, sondern nach dem ermittelten Stickstoff- und Chlorgehalt nur 94 p.C. reine Verbindung enthält.

Bei andern Personen stellte sich der Kreatiningehalt des Harns ähnlich heraus. Es fand sich in 1200 C.C. des einen 0,852 Grm., in 1940 C.C. eines andern 0,820 Grm., in 1100 C.C. eines dritten 0,795 Grm., in 1000 C.C. eines Knabenharns 0,427 Grm.

Hiermit sind Schottin's Angaben über den sehr geringen Kreatiningehalt des Harns in directem Widerspruch und der Verf. glaubt, dass die Methode der Bestimmung Schottin's eine Menge desselben zerstört hat, ehe es zur Abscheidung kam.

Verbindungen des Kreatinins.

Chlorcadmium-Kreatinin, $C_8H_7N_3O_2 + CdCl$, scheidet sich in feinen Nadeln aus, wenn concentrirte Lösungen beider Substanzen vermischt werden. Die Krystalle sind glänzend und ziemlich hart und lösen sich leichter als die Chlorzinkverbindung. Bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure scheidet sich die Verbindung mit 2 At. $\dot{H}$ aus.

Salpetersaures Quecksilberoxyd-Kreatinin, $C_8H_7N_3O_2 + \dot{H}g_2\dddot{\ddot{N}}$, bildet einen schweren krystallinischen Niederschlag, der auf dieselbe Weise entsteht wie die entsprechende Harnstoffverbindung, und daher bei der Bestimmung des Harnstoffs nach Liebig's Methode Beachtung verdient. Die Verbindung ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und scheidet sich daraus in sternförmigen Nadelgruppen wieder aus. Die Lösung bläut rothes Lakmuspapier und giebt, nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff, bis zum letzten Tropfen Krystalle von salpetersaurem Kreatinin.

Salpetersaures Silberoxyd-Kreatinin, $C_8H_7N_3O_2 + \dot{A}g\dddot{\ddot{N}}$, scheidet sich über Schwefelsäure in weissen kugel- und nadelförmigen Gruppen aus und verpufft auf Platinblech.

Aethylkreatinin. Wenn 4 Grm. fein zerriebenes Kreatinin mit 5—6 C.C. absolutem Alkohol und etwas mehr als 1 Aeq. Jodäthyl einige Zeit auf 100° C. erhitzt wird, so löst sich dasselbe und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von *Jodwasserstoff-Aethylkreatinin*, $C_{12}H_{11}(C_4H_5)N_3O_2, HJ$, welches leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether sich löst. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es lange glänzende Nadeln, die bei 100° sich nicht verändern.

Behandelt man ihre wässrige Lösung mit Silberoxyd, so scheidet sich Jodsilber aus und die Flüssigkeit enthält eine stark alkalisch reagirende Base von bitterem Geschmack, welche nicht krystallisirt, Eisenoxyd- und Thonerde-Salze fällt und mit Salzsäure eine leicht lösliche krystallisirte Verbindung liefert. Wird diese mit Platinchlorid vermischt und concentrirt, so bilden sich prismatische Krystalle von salzsaurem Aethylkreatinin-Platinchlorid, $C_{12}H_{11}(C_4H_5)N_3O_2HCl + PtCl_2$, die bei 100° nichts an Gewicht verlieren.

Methyluramin. Durch Behandlung mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung bei 50—60° C. zersetzt sich das Kreatinin ohne Ammoniakentwicklung in Oxalsäure und oxalsaures Methyluramin, welches bekanntlich Dessaignes durch Kochen des Kreatins und Kreatinins mit Quecksilberoxyd zuerst erhielt. Man sättigt das Filtrat vom Mangansuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand vollständig mit kochendem 90procentigen Weingeist aus. Die Lösung giebt beim Erkalten viel Prismen von oxalsaurem Methyluramin, welche erhitzt schmelzen und aus $C_4H_7N_3, C_2HO_4 + 2\dot{H}$ bestehen.

Salzsaures Methyluraminplatinchlorid. Wenn das vorige Salz mit Chlorcalcium zerlegt und das Filtrat concentrirt und mit Platinchlorid vermischt wird, so erhält man schöne orangegelbe Rhomboëder $C_4H_7N_3HCl + PtCl_2$.

Die Zersetzung des Kreatinins durch übermangansaures Kali geschieht nach folgender Gleichung:



$$2.(C_8H_7N_3O_2) + 8\dot{H} + 8O = 2.(C_4H_7N_3C_2HO_4) + 4\dot{H} + C_4H_2O_8.$$

Sie ist so schnell und sicher, dass zur Darstellung des Methyluramins diese Methode besser ist als die der Darstellung durch Quecksilberoxyd.

LVI.

Benzylmercaptan und Zweifach-Schwefelbenzyl.

Die Verbindung $C_{12}H_5S_2O_4Cl$, welche gewöhnlich Sulfophenylchlorid heisst, von Kolbe aber Benzylsulfonchlorid genannt wird, hat Dr. C. Vogt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 142) zum Ausgangspunkt einiger Versuche gewählt. Er beabsichtigte daraus das Aldehyd der Benzinschwefelsäure ($C_{12}H_6S_2O_6$) darzustellen, erhielt aber statt dessen *Phenylsulfhydrat*, $C_{12}H_5S + HS$, oder wie er es nennt *Benzylsulfhydrat*, eine dem Mercaptan in gewissen Eigenschaften sehr ähnliche Verbindung.

Sie bildet sich, wenn man mit einer lebhaft Gas entwickelnden Mischung von Zink und verdünnter Schwefelsäure das Benzylsulfonchlorid eine Zeit lang in Berührung lässt und dann destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht das Sulfhydrat über und im Rückstand bleibt eine Schwefelverbindung des Phenyls, das Benzylbisulfid $C_{12}H_5S_2$.

Das *Benzylsulfhydrat*, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, ist farblos, leicht beweglich, stark lichtbrechend, von sehr widerlichem Geruch, 1,078 spec. Gew. bei 24° C., siedet bei 165° C., löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Benzin und Schwefelkohlenstoff. Es brennt mit helleuchtender Flamme, verursacht Brennen auf der Haut, reizt in Dampfform die Augen und verursacht eingeathmet Schwindel. Es löst Schwefel und Jod und besteht aus $C_{12}H_5S + HS$. Die hervorstechendste Eigenschaft desselben ist die grosse Verwandtschaft zum Quecksilber. Bringt man es mit Quecksilberoxyd in Berührung, so erhitzt es sich damit bis zum Sieden. Mit

andern Metalloxyden bildet es ebenfalls Verbindungen, indem Wasser austritt, nach Art der Mercaptane.

Benzylsulfid-Natrium, $C_{12}H_5S + NaS$, entsteht beim Eintragen von Natrium in Benzylsulfhydrat und ist eine in Alkohol lösliche weisse Salzmasse. Durch Einleiten von Kohlensäure in die alkoholische Lösung bildet sich ein Salz von der Zusammensetzung $\dot{N}a(C_{12}H_5S_2)C_2O_3$.

Benzylsulfid-Blei, $C_{12}H_5S_2 + PbS$, ist ein gelber krystallinischer Körper, der trocken seideglänzend, bei 120° C. zinnoberroth, bei 200° wieder gelb wird, bei 230° zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt und gelb erstarrt. Man gewinnt es durch Fällen der alkoholischen Lösung des Sulfhydrats mit essigsaurem Bleioxyd.

Das *Kupfersalz*, auf analoge Art wie das vorige dargestellt, ist ein blassgelber Niederschlag.

Das *Quecksilbersalz*, $C_{12}H_5S + HgS$, krystallisirt aus alkoholischer Lösung in weissen feinen Nadeln von Seidenglanz. Es bildet mit Quecksilberchlorid eine Doppelverbindung $(C_{12}H_5S + HgS) + HgCl$ in weissen Blättchen, welche sich ausscheidet, wenn weingeistige Lösungen von Benzylsulfhydrat und Quecksilberchlorid mit einander vermischt werden.

Das *Silbersalz* fällt als blassgelbes krystallinisches Pulver nieder, wenn alkoholische Lösungen des Sulfhydrats und Silbernitrats vermischt werden.

Alle diese Verbindungen mit den schweren Metallen sind in Wasser unlöslich, schmelzen beim Erhitzen und werden durch concentrirte Mineralsäuren unter Freiwerden des Benzylsulfhydrats zersetzt.

Zweifach-Schwefelbenzyl, $C_{12}H_5S_2$, entsteht auf mehrfache Art, am einfachsten und schönsten durch Auflösen von Benzylsulfhydrat in weingeistigem Ammoniak und Verdunstenlassen an der Luft. Es scheidet sich dann in langen wasserhellen rhombischen Prismen (1 + 1 axig) aus. Bei dieser Umwandlung ist sowohl die Anwesenheit des Ammoniaks als der Zutritt der Luft erforderlich, ohne dass man wüsste, in welcher Weise beide wirken.

Eine andere Bereitungsweise ist folgende: Man giesst das Sulfhydrat in überschüssige Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., erwärmt gelinde bis Reaction eintritt und lässt diese sich von selbst beendigen. Dabei ist zu sorgen, dass das Gefäss mit einem aufrecht stehenden Kühler in Verbindung stehe, um verflüchtigtes Sulfhydrat wieder zurückfliessen zu lassen. Das Product der Einwirkung ist ein schweres Oel, welches beim Erkalten erstarrt, mit Wasser ausgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Es scheidet sich in langen glänzenden Nadeln aus.

Das Auftreten des Zweifach-Schwefelbenzyls bei der Darstellung des Benzylsulfhydrats (s. oben) deutet der Verf. so, dass die Einwirkung des Zinks auf das Benzylsulfonchlorid zuerst das Benzylbisulfid erzeuge und darnach erst das Sulfhydrat.

Endlich bildet sich auch reichlich das Zweifach-Schwefelbenzyl, wenn das Sulfhydrat mit Phosphorchlorid, PCl_5, behandelt wird.

Die Eigenschaften des Zweifach-Schwefelbenzyls sind folgende: es riecht schwach, nicht unangenehm, schmilzt bei 60° C. zu einem schwach gelblichen Oel, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ist schwer flüchtig, aber unzersetzt destillirbar. In einer Mischung von Zink und Schwefelsäure verwandelt es sich in Benzylsulfhydrat, dessen Anwesenheit durch die Gelbfärbung eines mit Bleizucker getränkten Papiers sogleich wahrnehmbar ist.

Lässt man Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in gelinder Wärme so lange auf Zweifach-Schwefelbenzyl wirken, bis dieses sich gelöst hat, so liefert die Lösung beim Verdampfen grosse Krystallblätter von Benzinschwefelsäure, welche an der Luft zerfliessen. Das Zinksalz derselben krystallisirte gut und bestand aus $\dot{Z}nC_{12}H_5S_2O_5 + 6\dot{H}$.

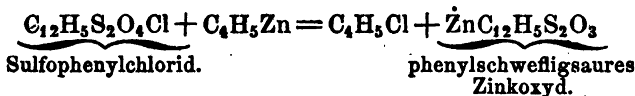
Es war zu erwarten, dass die Chloride derjenigen organischen Säuren, welche der Benzinschwefelsäure analog sind, auf ähnliche Weise sich verhalten würden, und bei Versuchen mit der äthylschwefligen Säure hat der Verf. diese Vermuthung bestätigt gefunden. Es wurde die

durch Oxydation des Schwefelcyanäthyls dargestellte äthylschweflige Säure, an Natron gebunden, mit Phosphorchlorid destillirt und das dabei erhaltene Chlorid (von etwa 160° Siedepunkt und senfölähnlichem Geruch) $C_4H_5S_2O_4Cl$ mit Zink und Schwefelsäure digerirt. Sofort zeigte das entweichende Gas den Geruch und die Reactionen des Mercaptans.

LVII.

Benzylschweflige (phenylschweflige) Säure.

Eine der methylschwefligen Säure, welche Hobson entdeckte und Methyldithionsäure nannte (s. dies. Journ. LXXIII, 441) analoge Säure hat Dr. W. Kalle (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 153) erhalten, indem er Benzylsulfonchlorid ($C_{12}H_5S_2O_4Cl$, sonst Sulfophenylchlorid genannt) mit Aethylzink in Wechselwirkung setzte. Es trat hierbei eine ungewöhnliche Zersetzung ein, indem Chloräthyl entwich und das Radical des Chlorids Sauerstoff an das Zink abtrat:



$$\underbrace{C_{12}H_5S_2O_4Cl}_{\text{Sulfophenylchlorid.}} + C_4H_5Zn = C_4H_5Cl + \underbrace{\dot{Z}nC_{12}H_5S_2O_3}_{\text{phenylschwefligsaures Zinkoxyd.}}$$

Man vermischt reines Benzylsulfonchlorid mit wasser- und alkoholfreiem Aether in einem mit trockner Kohlensäure gefüllten Gefäss und giesst portionsweise Aethylzink hinzu, indem man jedesmal die Erwärmung und Absetzung eines weissen Pulvers abwartet. Zuletzt verjagt man bei 100° den Aether und zersetzt das überschüssige Aethylzink durch Wasser, worin das weisse Pulver unlöslich ist. Dieses besteht aus einem basischen Zinksalz, welches man in heisser Salzsäure löst, und beim Erkalten scheidet sich die freie Säure in schönen langen weissen Prismen aus. Von einem beigemengten Oel lassen sie sich durch Abgiessen und einmaliges Umkrystallisiren leicht befreien. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle bestehen

aus $C_{12}H_6S_2O_4$, worin 1 At. Wasserstoff durch Metalle vertreten wird. Sie sind geruchlos, reagiren und schmecken stark sauer, schmelzen unter 100° C. und zersetzen sich schon von 100° an. In kaltem Wasser lösen sie sich schwer, in kochendem leicht, ebenso in Alkohol und Aether. An der Luft oder in lufthaltigen Gefässen zerfliessen sie und wandeln sich in Benzinschwefelsäure um.

Die Salze der benzylschwefligen Säure lösen sich alle in Wasser, einige auch in Alkohol.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in farblosen seideglänzenden Blättchen und ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol, wenig in Aether löslich.

Das *Barytsalz* bildet Krystallwarzen, $\dot{B}aC_{12}H_5S_2O_3$, die in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht sich lösen.

Das *Kupfersalz* scheidet sich in gelblichgrünen atlasglänzenden Blättchen aus der sehr stark eingedampften Lösung aus.

Das *Zinksalz* erhält man aus dem bei der Bereitung der Säure niederfallenden weissen Pulver durch Behandlung mit Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats. Es ist in kaltem und heissem Wasser ziemlich gleich löslich und krystallisirt in schiefen rhombischen Tafeln $\dot{Z}nC_{12}H_5S_2O_3$. In Alkohol und Aether löst es sich nur wenig.

Das *Silbersalz* scheidet sich aus der heissen Lösung in atlasglänzenden Blättern aus und ist nur wenig in kaltem Wasser löslich. Vermischt man die wässrige Säurelösung mit Silbernitrat, so fällt es als käsiger Niederschlag.

Andere Methoden, die bequemer und ergiebiger für die Darstellung der benzylschwefligen Säure gewesen wären, vermochte der Verf. nicht aufzufinden. Denn reducirende Mittel, wie Kupfer, auf die Benzinschwefelsäure oder Wasserstoff auf das Benzylsulfonchlorid wirken zu lassen, führte eben so wenig zum Ziel wie die Behandlung des letztern mit Eisenfeile und Essigsäure. Hierbei bildete sich aus dem Benzylsulfonchlorid benzinschwefelsaures Eisenoxydul in 6seitigen Tafeln.

Bringt man benzylschweflige Säure in Berührung mit Zink und Schwefelsäure, so verwandelt sie sich in Benzylsulfhydrat (s. Vogt in vorstehender Abhandlung) $C_{12}H_6S_2O_4 + 4H = (C_{12}H_5S + HS) + 4\dot{H}$.

LXIII.

Verbindungen der Metallsalze der Pikrinsäure mit Ammoniak.

Die Untersuchung über diesen Gegenstand, welchen Cary Lea schon früher (s. dies. Journ. LXXVII, 378) behandelt hat, ist von ihm wieder aufgenommen (Sillim. Am. Journ. XXXI. Nr. 91. p. 78). Er hat eine Reihe Salze dargestellt, welche die in Ammoniak löslichen Metallzalze nebst Ammoniak enthalten. Ihre Darstellungsweise ist folgende. Eines der fraglichen Metallsalze wird zu einem Ammoniakdoppelsalz gemacht und dieses mit überschüssigem Aetzammoniak vermischt und hierauf mit einer kalt gesättigten Lösung von pikrinsaurem Ammoniak, jedoch so, dass stets das erstere Salz vorwaltet. Denn wenn überschüssiges pikrinsaures Alkali in eine alkalische Lösung eines andern Salzes kommt, schlägt sich das pikrinsaure Alkali als solches nieder. Daher sind die dargestellten Verbindungen leicht mit etwas pikrinsaurem Ammoniak verunreinigt.

Die in Rede stehenden Salze sind zum Theil sehr leicht zersetzlich und vertragen das Auswaschen mit Wasser nicht, meistens verpuffen sie beim trocknen Erhitzen und fast alle werden durch kochendes Wasser im Uebermaass zersetzt. Sie scheiden sich als schwerlöslich sofort aus.

Folgendes sind die dargestellten Verbindungen.

Das *Silbersalz*, mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen, bildet einen krystallinischen hellgelben Niederschlag,

der über Schwefelsäure getrocknet aus $2.NH_3, \dot{A}gC_{12}H_2(NO_4)_3O$ besteht und zu der beständigsten dieser Art Salze gehört. Es löst sich leicht in heissem ammoniakalischen Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln, welche erhitzt detoniren.

Das *Kupfersalz*, mit starker Lösung von kohlensaurem Ammoniak und darnach mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen, bildet schön blassgrüne feine Schuppen mit einer Schattirung ins Gelblichröthliche. Es besteht aus $2NH_3, \dot{C}uC_{12}H_2(NO_4)_3O$ und explodirt beim Erhitzen auf Platinblech.

Das *Kobaltsalz* bildet einen gelblich grünen, sehr krystallinischen Niederschlag, $2.NH_3, \dot{C}oC_{12}H_2(NO_4)_3O + \dot{H}$, welcher sich im feuchten Zustande sehr leicht zersetzt, daher er nicht gut ausgewaschen werden kann. Es explodirt etwas beim Erhitzen.

Das *Zinksalz* scheidet sich in gelben Nadeln und Blättern aus, die beim Waschen selbst mit kohlensaurem Ammoniak leicht sich zersetzen. Die Analyse führte zu Zahlen, welche sich der Formel $3.NH_3.2(\dot{Z}nC_{12}H_2(NO_4)_3O)$ nähern, aber auch wohl als ein Gemenge zweier Salze betrachtet werden können, deren eines 2 Atome, das andere 1 Atom Ammoniak mit 1 At. pikrinsaurem Zinkoxyd vereinigt enthält.

Das *Cadmiumsalz*, welches dem vorigen sehr ähnlich ist, hat auch ganz analoge Zusammensetzung. Es verpufft auf Platinblech mit grünem Licht.

Das *Chromoxydsalz* bildet metallisch glänzende Blätter von grüner Farbe, deren Analyse zu keinem befriedigenden Resultat führte. Bei Bereitung dieses Salzes machte der Verf. eine Beobachtung, welche im Widerspruch mit Frémy's Angaben steht. Wenn nämlich Chromalaunlösung gekocht und dann mit concentrirter Schwefelsäure und hierauf mit überschüssigem Ammoniak versetzt wird, so entsteht keine Fällung, sondern eine purpurfarbige Lösung, die in gut verschlossenen Flaschen lange Zeit unzersetzt aufbewahrt werden kann.

Die ammoniakalischen Salze des Manganoxyduls und Eisenoxyduls liefern mit pikrinsaurem Ammoniak verschie-

dene krystallinische Salze, die zu unrein zur Analyse sind und sich zu leicht zersetzen.

Ammoniakalische Bleisalzlösung giebt bei Zusatz von pikrinsaurem Ammoniak nur das 4basige, pikrinsaure Bleioxyd, welches Marchand dargestellt hat.

Die Analyse sämmtlicher Salze wurde in folgender Weise vom Verf. ausgeführt: Man dampfte das Salz mit Salzsäure zur Trockne, zog die Pikrinsäure durch öftere Behandlung mit Aether aus, destillirte aus dem Rückstand mit Kali das Ammoniak ab und bestimmte im Retorteninhalt die Metalloxyde wie gewöhnlich. Bisweilen wurde auch das Ammoniak in dem mit Salzsäure erhaltenen Product mittelst Platinchlorid ermittelt.

LIX.

Ueber Nachweisung kleiner Mengen oxalsauren Kalkes durch salpetersaures Silberoxyd und einige Eigenschaften desselben.

Von

E. Chevreul.

(Compt. rend. t. XLVIII, p. 713 und p. 969.)

Ich habe die Gegenwart von oxalsaurem Kalk im Schweisse der Schaf- und Alpacawolle nachgewiesen, indem ich den oxalsauren Kalk durch kohlensaures Kali zersetzte, das entstandene oxalsaure Kali in salpetersaures Kali und oxalsaures Blei verwandelte und endlich das oxalsaure Blei durch Schwefelsäure zersetzte. Dieses Verfahren ist aber ziemlich umständlich, ein viel einfacheres besteht darin, den oxalsauren Kalk durch vorsichtig geschmolzenes und dann in Wasser gelöstes salpetersaures Silberoxyd umzuwandeln in salpetersauren Kalk und oxalsaures Silberoxyd.

1 Th. bei 40° getrockneter oxalsaurer Kalk mit 2 At. Wasser erfordert 2,07 geschmolzenes salpetersaures Silber und 20 Th. Wasser. Um mehrere Grammen Oxalat vollständig umzuwandeln, genügt eine Reaction von 1—3 Stunden bei nahe 100° oder ein Zerreiben während einiger Minuten von mehreren Centigrm. oxalsauren Kalkes mit salpetersaurer Silberlösung, um eine vollständige Umwandlung in oxalsaures Silber zu erzielen. Das einmal erhaltene oxalsaure Silber, gut gewaschen und mit sehr schwacher Salzsäure befeuchtet, verwandelt sich in unlösliches Chlorsilber und in freie Oxalsäure, die leicht krystallisirt erhalten werden kann.

Bis jetzt fand ich im Wollschweiss folgende 4 Bestandtheile: kohlensauren Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, ein Silicat, oxalsauren Kalk. Auch noch eine fünfte Substanz konnte in ausserordentlich geringer Menge nachgewiesen werden, ich habe sie noch nicht näher untersucht, vielleicht ist sie ein Gemenge aus einigen der genannten Verbindungen.

Nachdem der Wollschweiss mit neutralen Mitteln ausgezogen war, behandelte ich ihn mit durch Salpetersäure angesäuertem Wasser und fällte das Filtrat mit Ammoniak; den entstehenden schwach gefärbten krystallinischen Niederschlag hielt ich für phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, um so mehr, als er beim Erhitzen Ammoniak gab, da aber weder Phosphorsäure noch Magnesia, wohl aber Kalk darin nachgewiesen werden konnte, so vermuthete ich, es sei im Wollfett eine stickstoffhaltige organische Säure vorhanden, und suchte diese aus dem Kalksalz durch Salzsäure zu isoliren, erhielt aber nur kleine Krystalle, die alle Eigenschaften eines sauren Kalksalzes besassen. Ich musste hiernach, obwohl viele Eigenschaften nicht zutrafen, namentlich die Ammoniakentwicklung beim Erhitzen dagegen sprach, dennoch vermuthen, das vorliegende Salz sei oxalsaurer Kalk, und in der That erwies es sich auch so, denn es konnte durch Behandlung dieses Salzes aus dem Wollschweisse mit salpetersaurem Silberoxyd vollkommen krystallisirte Oxalsäure dargestellt werden.

Diese Beobachtungen veranlassten mich, die Eigenschaften des aus Oxalsäure und Kalk dargestellten oxalsauren Kalkes näher zu untersuchen.

1 Grm. oxalsaurer Kalk wurde durch Behandlung mit 1 Grm. in mehreren Hektogrm. Wasser gelöster Schwefelsäure durch Concentrirung vollständig zersetzt, so dass durch Alkohol reine Oxalsäure ausgezogen werden kann.

Als 1 Gr. oxalsaurer Kalk in 1 Liter Salzsäure enthaltendem Wasser gelöst, durch Ammoniak gefällt und der Niederschlag nach dem vollständigen Auswaschen der Destillation unterworfen wurde, gab er durch Lakmus oder durch Platinchlorid nachweisbares Ammoniak.

Mässig verdünnte Salzsäure bildet aus neutralem oxalsauren Kalk beim Concentriren und Erkalten ein saures Kalkoxalat.

Es folgt also hieraus:

1) Dass die Schwefelsäure den oxalsauren Kalk bei einer 100° nahe liegenden Temperatur vollständig zerlegt, ohne dass die Oxalsäure dabei zersetzt wird.

2) Dass der oxalsaure Kalk nach dem Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak eine Verbindung giebt, die bei der Destillation Ammoniak entwickelt.

3) Dass auch nicht concentrirte Salzsäure aus dem neutralen Oxalat ein saures bildet.

Aus 1) scheint aber zu folgen, dass der oxalsaure Kalk durch Ammoniak zersetzt wird, obwohl ich nicht behaupten kann, ob diess schon durch öfteres Waschen, besonders in der Wärme gelingt.

Ferner scheint aus 2) hervorzugehen, dass ein Bioxalat des Kalkes existirt, aber auch hier kann nicht behauptet werden, ob die überschüssige Säure nicht durch Wasser, besonders kochendes, ausgezogen werden kann.

LX.

Umwandlung des ölbildenden Gases in zusammengesetzte organische Säuren.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. LI, p. 162.)

Nachdem mir die Umwandlung des Glykols in Glykolsäure und Oxalsäure, sowie die des Propylglykols in Milchsäure gelungen war, sprach ich in meiner Abhandlung über die Glykole die Ansicht aus, dass diese letzteren Verbindungen als die Alkohole zweiatomiger Säuren angesehen werden können.

Die nachfolgenden Thatsachen sind eine neue Bestätigung und weitere Entwicklung dieser Anschauungsweise und verbreiten zugleich einiges Licht über die Constitution der zusammengesetzten Säuren.

Die Glykolsäure, Milchsäure und Oxalsäure deriviren von den Glykolen durch ähnliche Reactionen wie die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure und sind einfache Säuren in ihrer Constitution. Anders verhält es sich mit den durch oxydirende Reactionen aus den zusammengesetzten Glykolen oder Polyäthylenalkoholen erhaltenen Säuren.

Durch Oxydation des Diäthylenalkohols $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O^3$ erhielt ich eine mit der Aepfelsäure isomere Säure, und unter denselben Umständen aus dem Triäthylenalkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ eine noch zusammengesetztere Säure.

Die Oxydation des Diäthylenalkohols gelingt leicht mit Platinschwarz oder mit Salpetersäure, in letzterem Fall ist die Reaction sehr lebhaft unter stürmischer Entwicklung von rothen Dämpfen. Die saure Flüssigkeit erstarrt beim Verdampfen zur Trockne zur krystallinischen Masse.

Ich habe diese Krystalle in Wasser wieder gelöst und die saure Flüssigkeit mit Kalkmilch gesättigt, zum Kochen erwärmt und einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk abfiltrirt, das Filtrat gab beim Erkalten ein in langen glänzenden Nadeln krystallisirendes Kalksalz. Bei 170° getrocknet haben diese Krystalle die Zusammensetzung des neutralen, trocknen äpfelsauren Kalks. Sie bestehen aus $C_4H_4Ca_2O_5$ + 6 Atome Krystallwasser, welche sie gegen 160° vollkommen verlieren und sind fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem. Die im Sieden gesättigte Lösung giebt mit concentrirter salpetersaurer Silberoxydlösung einen reichlichen, weissen und körnigen Niederschlag, der sich beim Erkalten noch vermehrt, von der Zusammensetzung $C_4H_4Ag_2O_5$, wie das äpfelsaure Silberoxyd.

In Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, giebt dieses Silbersalz eine sehr saure Flüssigkeit, aus welcher sich, wenn sie genügend concentrirt ist, grosse Krystalle der neuen Säure ausscheiden. Diese sind grosse rhombische Prismen, von deutlich saurem Geschmack, sehr löslich in Wasser und in Alkohol und haben die Zusammensetzung $C_4H_6O_5 + H_2O$.

Sie verwittern langsam an der Luft unter Verlust von 1 At. Krystallwasser und geben dieses schnell bei 100° oder in der Leere ab. Wenn man die trockne Säure auf 148° erhitzt, schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; bei höherer Temperatur, zwischen 250 und 270°, zersetzt sie sich unter Entwicklung eines Gasgemisches, das nur sehr wenig Kohlensäure enthält und welches mit blauer Flamme brennt. Der über freiem Feuer destillirte Rückstand giebt eine dicke, stark saure Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche eine wahre Brenzsäure ist.

Alle diese Eigenschaften unterscheiden die neue Säure genügend von der Aepfelsäure. Sie nähert sich dieser Säure aber noch durch die Eigenschaft, beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Entwickelung von Wasserstoff in Essigsäure und Oxalsäure zu zerfallen:



$$C_4H_4K_2O_5 + KHO = C_2K_2O_4 + C_2H_3KO_2 + H_2.$$

Theilt man eine concentrirte Lösung der neuen Säure in zwei gleiche Theile, sättigt den einen mit Kali und fügt den andern zu, so entsteht sogleich ein Niederschlag eines sauren in Wasser wenig löslichen Salzes, ähnlich dem Weinstein.

Dieses Salz ist wasserfrei, besteht aus $ЄH_5KΘ_5$, schwärzt sich beim Erhitzen in einer Röhre, indem es nach verbranntem Zucker riecht. Die Lösung schimmelt an der Luft.

Wahrscheinlich ist diese neue Säure identisch oder isomer mit der von Heintz als Nebenproduct bei der Darstellung der Glykolsäure mittelst Monochloressigsäure und Natronhydrat erhaltenen Säure.

Die Oxydation des Triäthylenalkohols durch Salpetersäure geht unter denselben Erscheinungen wie beim Diäthylenalkohol vor sich. Durch Neutralisiren der entstandenen Säuren mit Kalk erhielt ich zwei Kalksalze: Das eine, wenig löslich in kaltem Wasser, war mit dem soeben beschriebenen identisch; das andere, viel löslicher in Wasser, krystallisirte in seideglänzenden Büscheln, ähnlich dem Amianth, und hat im trocknen Zustande die Zusammensetzung $Є_6H_8Ca_2Θ_6$.

Die wässrige Lösung dieses Kalksalzes giebt mit Silberlösung einen weissen Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff zersetzt die neue Säure als nicht krystallisirende, beim Verdampfen syrupartig werdende Masse zurücklässt.

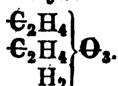
Wenn man die Zusammensetzung der Polyäthylenalkohole mit derjenigen der Säuren vergleicht, welche sie durch Oxydation geben, so ergeben sich sehr einfache Beziehungen, ähnlich denen zwischen Alkohol und Essigsäure: eine gewisse Menge Wasserstoff tritt aus und wird durch eine äquivalente Menge Sauerstoff ersetzt.

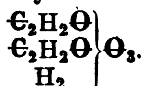
Wenn das Glykol oder der Aethylenalkohol sich durch Oxydation in Glykolsäure umwandelt, so kann man annehmen, dass das Radical Aethylen, $Є_2H_4$, in Glykolyl, $Є_2H_2Θ$, übergeht. Ebenso kann man bei Oxydation des Diäthylenalkohols annehmen, dass sich beide Radicale im Aethylen in Glykolyl umwandeln. Der Diäthylenalkohol wird so zur

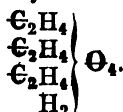
Diglykolsäure. Die aus dem Triäthylenalkohol erhaltene Säure derivirt von der Diglykolsäure durch ein ebenso einfaches Verfahren: die beiden Radicale Aethylen gehen in Glykolyl über, während das dritte unverändert bleibt. Man erhält so die *Diglykoläthylensäure.* Folgende Formeln zeigen diese Beziehungen:

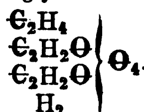

Glykol.


Glykolsäure.


Diäthylenalkohol.

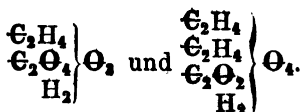

Diglykolsäure.


Triäthylenalkohol.


Diglykoläthylensäure.

Diese Formeln sind nicht die einzigen, durch die man die Art der Ableitung dieser Säuren darstellen kann.

An Stelle der 2 At. Glykolyl dieser Säuren könnten sie 1 At. Oxalyl und 1 At. Aethylen enthalten, ihre Constitution würde dann auf folgende Weise ausgedrückt werden können:



Man begreift, dass sich auch andere Säuren durch Oxydation der Polyäthylenalkohole bilden können.

Ich bemerke, noch schliesslich, dass die im Vorstehenden beschriebenen Säuren die Molekularzusammensetzung und die Eigenschaften der eigentlichen Pflanzensäuren haben und auf synthetischem Wege erhalten worden sind mit Hülfe des ölbildenden Gases, welches nach einander umgewandelt wurde in Aethylenbromür, Glykol und in Aethylenoxyd. Durch Condensation aller ihrer Elemente konnten das Aethylenoxyd und das Glykol in Polyäthylenalkohole umgewandelt werden, und diese endlich in Diglykol- und Diglykoläthylensäure.

LXI.

Ueber Oenanthsäure und deren Aethyläther.

Die schon früher ausgesprochene Behauptung (s. dies. Journ. LXXXI, 191), dass die vermeintliche Oenanthsäure, deren Aether die sogen. Blume der Weine ausmachen sollte, nicht existire, belegt nun A. Fischer (Ann. der Chem. u. Pharm. CXVIII, 307) mit analytischen Daten.

Das Material, durch dessen Zerlegung jene Ueberzeugung gewonnen ist, war von Lichtenberg zu Hambach bezogen, welcher den sogen. Oenanthäther fabrikmässig aus den Weintrestern darstellt.

Das Resultat der Untersuchung ist folgendes: die sogenannte Oenanthsäure, welche im Weinfuselöl enthalten ist, besteht aus einem Gemisch von Caprinsäure und Caprylsäure, erstere in überwiegender Menge.

Das rohe Weinfuselöl war klar, durch Kupferoxyd grün gefärbt, von betäubendem Geruch. Der Siedepunkt ist nicht constant. Von 220°, wo es zu sieden anfing, bis 246°, wo das Thermometer ein wenig constant war, stieg die Temperatur rasch, zuletzt erhöhte sie sich bis auf 312° und hierbei blieb in der Retorte ein kalt erstarrendes gefärbtes Fett. Das Destillat, mit Soda geschüttelt, über Chlorcalcium entwässert und fractionirt destillirt gab zwischen 230° und 246° die Zusammensetzung des pelargonsauren Aethers $C_4H_5O, C_{18}H_{17}O_3$ zu erkennen, Siedepunkt 225—228°. Der Antheil zwischen 246—254° hatte eine wesentlich abweichende Zusammensetzung und man musste daher auch das erste Product mit misstrauischen Augen ansehen. Der Verf. beschloss daher, die durch Zersetzungen des rohen Oenanthäthers mittelst Barythydrats erhaltenen Salze genauer zu untersuchen und schied die Säuren daraus durch fractionirte Fällung.

Das Gemisch der rohen Säuren, eine schmierige unangenehm riechende Fettmasse, löste man in Alkohol, sättigte mit Natron ab und fällte nach und nach durch concentrirte weingeistige Lösungen von essigsaurem Baryt. So erhielt man 9 verschiedene Barytsalze, die alle aus

kochendem Wasser umkrystallisirt wurden. Von diesen hatten, die 6 ersten und die 3 letzten gleichen Barytgehalt, aber in keinen von beiden stimmte derselbe mit dem des önanthsauren oder des pelargonsauren Baryts überein, vielmehr entsprach der der ersteren der Zusammensetzung des caprinsauren (31,94, gefunden 31,73) und der der letzteren der Zusammensetzung, des caprylsauren (36,19, gefunden 36,22) Baryts.

Nach der Trennung des schwerlöslichen caprinsauren von dem leichter löslichen caprylsauren Baryt und Reinigung beider, zersetzte man jedes Salz für sich und schied die Säuren ab.

Die *Caprinsäure* schied sich aus ihrer alkoholischen Lösung bei Zusatz von Wasser in feinen Nadeln aus, die in kaltem Wasser gar nicht, in kochendem nur wenig, in Aether und Alkohol leicht sich lösen. Geruch nach Schweiss. Schmelzpunkt 29,5°. Siedepunkt 264°. Unzersetzt flüchtig. Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_4$.

Das *Barytsalz*, $C_{20}H_{19}BaO_4$, bildet weisse, fettglänzende, leichte Blättchen, die in kochendem Wasser zusammenbacken und sich sehr schwer lösen.

Das *Kalksalz* gleicht dem Barytsalz, ist aber etwas leichter in Wasser löslich.

Der *Aethyläther*, $C_{24}H_{24}O_4$, siedet bei 243—245° und färbt sich dabei gelblich. Spec. Gew. 0,862. Angenehm obstartig riechend.

Caprylsäure erstarrt bei + 9°, schmilzt bei 13° C. Spec. Gew. 0,901 bei +18°, riecht nach Schweiss, löst sich wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether; ihr Dampf reizt die Schleimhäute der Augen stark. Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_4$.

Das *Barytsalz* bildet fettglänzende Blättchen, $C_{16}H_{15}BaO_4$, dem caprinsauren sehr ähnlich, aber leichter löslich.

Die Mutterlauge, aus welcher zuletzt der caprylsaure Baryt so viel als möglich auskrystallisirt war, gab zwar noch Andeutungen von der Anwesenheit der Buttersäure, aber die geringe Menge gestattete nicht genaue Constatirung.

LXII.
Zersetzung des Mannits durch Platinmohr.

Die schon von Döbereiner gemachte Beobachtung, dass der Mannit durch Platinmohr in eine nicht flüchtige Säure umgewandelt werde, hat mit Bezug auf die neueren Untersuchungen Berthelot's über die Analogie des Mannits mit dem Glycerin, v. Gorup-Besanez veranlasst, die Natur jener Säure näher zu studiren (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 257).

Es hat sich dabei herausgestellt, dass jene Säure weder Glycerinsäure, noch Zuckersäure sei, sondern eine eigenthümliche, welche der Verf. *Mannitsäure* nennt, und dass sich bei diesem Zersetzungsproduct ein gährungsfähiger Zucker, *Mannitose*, ferner Kohlensäure, Ameisensäure und eine nicht näher bestimmbare, dem Mannitan ähnliche Substanz, bilden.

Der zu den Versuchen bestimmte Mannit wurde durch mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol rein dargestellt, so dass er weder Asche hinterliess, noch alkalische Kupferoxydlösung reducirte.

Wenn man 1 Gewichtsth. Mannit mit 2 Th. Platinschwarz zusammenreibt, dann mit Wasser durchfeuchtet und unter *steter* Erneuerung des verdunsteten Wassers lange Zeit bei 30—40° erhält, so verwandelt sich der Mannit in eine schwach gelbliche oder farblose stark saure Flüssigkeit, aus welcher durch Bleiessig die Mannitsäure niedergeschlagen wird. Das Filtrat davon verwendet man zur Darstellung des Zuckers.

Das Bleisalz der Mannitsäure wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelblei anfangs im Wasserbade, und sobald die Flüssigkeit sich zu färben beginnt, unter der Luftpumpe eingedampft. Auf diese Weise erhält man schliesslich die Mannitsäure als einen schwach gelblichen sauren Syrup, der auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen ist. Die Säure liefert kein einziges krystallisirbares Salz und wird nur durch Bleiessig (weiss), ammoniakalische Kupferoxydlösung (grün)

und Quecksilberoxydulsalz mit Ammoniakzusatz (weiss und dann grau) gefällt); Silbersalze und alkalische Kupferoxydlösung werden durch sie bei gelindem Erwärmen reducirt.

Sie löst sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, aber nicht leicht in Aether. Bei 80° C. beginnt ihre Zersetzung, sie wird braun und endlich schwarz und entwickelt dabei beständig Gasblasen. Auf Platinblech bläht sie sich beim Erhitzen auf, entzündet sich und verbrennt mit Caramelgeruch unter Hinterlassung leicht verbrennlicher Kohle.

Die Eigenschaften der Säure verboten eine Analyse und die ihrer Salze, welche selten von constanter Zusammensetzung waren, geben wenig Hoffnung für zuverlässige Schlüsse aus den Analysen. Inzwischen gaben wenigstens eine Anzahl Analysen vom Kalksalz, Bleisalz, Silber- und Kupferoxyd-Salz, bei denen Säure und Salz von verschiedenen Bereitungsweisen verwendet wurden, so viel Aufschluss, dass man die Formel der Säure vorläufig auf $C_{12}H_{12}O_{14}$, als einer zweibasigen, fixiren darf, vorbehaltlich weiterer Bestätigung.

Das *Kalksalz*, $C_{12}H_{10}Ca_2O_{14}$, wurde durch Absättigung der Säure mit kohlensaurem Kalk in gelinder Wärme, Ausfällen mit Weingeist von 0,82 sp. G. und Auswaschen des gelblichweissen Niederschlags mit Alkohol bereitet. Durch nochmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist wurde es gereinigt und stellte nach dem Trocknen ein erdiges weisses Pulver dar, welches sich nur zum Theil in Wasser löst und damit gekocht harzig bräunlich wird. Es verliert bei 100° Wasser, anscheinend jedoch nur hygroskopisches.

Das *Bleisalz* wird nur auf eine Weise neutral erhalten, wenn man die Säure mit Bleioxyd kocht und heiss filtrirt. Dann scheidet sich das Salz körnig beim Erkalten aus; ein grosser Theil aber zersetzt sich und bleibt ungelöst. Die Zusammensetzung desselben ist $C_{12}H_{10}Pb_2O_{14}$.

Das *Silbersalz* kann durch doppelte Zersetzung sehr concentrirter Lösungen von mannitsaurem Kali oder Kalk und Silbernitrat dargestellt werden; es muss der käsige Niederschlag sofort filtrirt und mit kaltem Wasser ausge-

waschen werden, sonst schwärzt er sich schnell. Getrocknet ist er hell olivengrün und besteht aus $C_{12}H_{10}Ag_2O_{14}$.

Das *Kupfersalz* ist nur sehr schwer neutral zu erhalten und es lässt sich keine sichere Vorschrift für seine Bereitung angeben. Das zur Analyse verwendete wurde durch Auflösen des grünen kohlensauren Kupferoxyds in der Säure und Verdampfen im Vacuo dargestellt. Es ist eine glänzende Masse, die sich in Schuppen von der Schale abblättert und aus $C_{12}H_{10}Cu_2O_{14}$ besteht.

Die Versuche, das Kali-, Baryt- und Cadmiumsalz zu gewinnen, waren erfolglos, ebenso die, saure Salze nach Art der zuckersauren darzustellen.

Vorausgesetzt, die obige Formel für die Mannitsäure sei richtig, so verhält sich diese zum Mannit und zur Zuckersäure wie die Glykolsäure zum Glykol und zur Oxalsäure, und man dürfte erwarten, dass sich Mannitsäure leicht aus Mannit und Salpetersäure als intermediäres Oxydationsproduct werde erhalten lassen, da bekanntlich durch Behandlung des Mannits mit Salpetersäure Zuckersäure entsteht. Die Versuche gaben aber nicht das erwartete Resultat; auch bildete sich erst Zuckersäure, wenn Mannit längere Zeit mit Salpetersäure gekocht wurde.

Der *Zucker*, *Mannitose*, welcher bei der oben erwähnten Zersetzung des Mannits entsteht, ist nach Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff mit Essigsäure und einer anderen Materie gemengt, und zu seiner reineren Darstellung ist es besser, die Mannitsäure an Kalk zu binden, als Kalksalz durch Alkohol wiederholt auszufällen und das Filtrat einzuengen. So erhält man einen gelblichen Syrup, der auf keine Weise krystallisirt und *optisch inactiv* ist. Er reducirt in der Kälte alkalische Kupferoxydlösung und schwärzt Wismuthoxyd, reducirt Silbersalze, färbt sich mit Galle und Schwefelsäure purpurroth, wird durch erwärmte Kalilauge braunroth und zerfällt mit Bierhefe sofort in Alkohol und Kohlensäure. Aus weingeistigen Lösungen schlägt Kali eine halbflüssige gelbliche Verbindung nieder, die 11,27 p.C. Kali ($=\dot{K}(C_{12}H_{12}O_{12})_2$) enthält. Mit Kochsalz gab er keine Verbindung.

Sowohl die Analyse des entfärbten und im Vacuo verdampften Syrups, als die der Zersetzungsproducte durch Hefe wiesen aus, dass nur etwa $\frac{1}{3}$ der Masse aus Zucker bestand. Die übrigen $\frac{2}{3}$ konnten der Analyse zufolge in ihrer Zusammensetzung nicht weit entfernt davon sein, aber die Eigenschaften waren ganz andere. Eine Trennung des Zuckers von dieser Substanz war nicht möglich; der Verf. meint sie sei möglicherweise Mannitan $C_{24}H_{24}O_{20}$.

LXIII.
Ueber die Einwirkung des Broms auf die Buttersäure.

Von

R. Schneider.

(Aus d. Ber. d. Königl. Preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. Mai 1861.)

Der Verf. ist seit längerer Zeit mit einer ausführlicheren Untersuchung über das Verhalten des Broms zur Buttersäure beschäftigt. Obgleich es ihm bis jetzt nicht möglich gewesen ist, diese Untersuchung völlig zu beendigen, so findet er sich doch bewogen, die Resultate, zu denen er gelangt ist, schon jetzt mitzutheilen, um so mehr, als nach einer im soeben erschienen Maiheft der Annalen der Chemie und Pharmacie enthaltenen Notiz von Gorup-Besanez der betreffende Gegenstand anderweitig bearbeitet wird. (Vergl. die Notiz p. 474.)

1) *Monobrombuttersäure.*

Man erhält diese Verbindung, wenn man ein Gemisch aus 1 Aeq. Buttersäure und 2 Aeq. Brom in starken zugeschmolzenen Röhren 3—4 Stunden im Oelbade auf 140—150° erhitzt. Um sicher die Bildung höherer Bromsubstitutionsproducte zu vermeiden, ist es rathsam, die

Buttersäure im geringen Ueberschuss anzuwenden, etwa 2 Vol. dieser auf 1 Vol. Brom.

Der Verf. hat auf diese Weise allmählich 180 Grm. Brom auf 120 Grm. Buttersäure einwirken lassen.

Werden nach beendigter Reaction die Röhren geöffnet, so entweicht bromwasserstoffsaurer Dampf mit explosionsartiger Heftigkeit. Man mässigt diese dadurch, dass man die Röhren vor dem Oeffnen stark erkaltet.

Nach dem Entweichen des Bromwasserstoffs besteht der Inhalt der Röhren aus einer dunkelweingelben Flüssigkeit von der Consistenz eines dünnen Oeles. Diess ist der Hauptsache nach Monobrombuttersäure. Dieselbe ist, wenn man bei der Darstellung einen Ueberschuss von Buttersäure angewandt hatte, durch diese so wie durch etwas zurückgehaltene Bromwasserstoffsäure verunreinigt. Durch wiederholtes Schütteln mit Wasser, worin die Monobrombuttersäure zwar nicht unlöslich aber doch weit weniger löslich ist als jene Säuren, lassen diese sich vollständig entfernen.

Bei dieser Behandlung mit Wasser zeigt die Monobrombuttersäure ein dem Aether ähnliches Verhalten: indem sie sich nämlich zum Theil im Wasser auflöst, nimmt sie selbst eine bedeutende Quantität, bis zu 20 p.C. und darüber, davon auf, wobei sie bedeutend dünnflüssiger wird.

Die wasserhaltige Säure kann nicht durch fractionirte Destillation vom Wasser befreit werden, da sie schon unter ihrem Siedepunkte (unter Braunfärbung) eine tiefere Zersetzung erfährt. Dagegen gelingt die Entwässerung vollständig durch lange fortgesetzte Behandlung der Säure mit trocknem, kalkfreien Chlorcalcium. In demselben Maasse, als sie das Wasser verliert, nimmt sie ihre ursprüngliche (ölige) Consistenz wieder an.

Die ausgeführten Analysen zeigen mit den der Formel $C_8H_7BrO_4$ entsprechenden Zahlen eine genügende Uebereinstimmung.

Die Monobrombuttersäure ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von penetrantem, dem der Buttersäure ähnlichem Geruch. Ihr spec. Gew. ist 1,54. Sie löst sich in 14,5—15 Wasser, weit leichter in Alkohol und Aether.

Auch in Schwefelsäurehydrat löst sich die Säure schon in der Kälte. Durch Wasser wird sie aus dieser Lösung unverändert abgeschieden. Ihr Siedepunkt hat sich, da sie schon wenig über 100° anfängt sich zu zersetzen, nicht mit Genauigkeit bestimmen lassen.

Beim Kochen der Säure mit Aetzammoniak entstehen Bromammonium und eine Säure, die ohne Zweifel *Amidobuttersäure* ist, die der Verf. indess bis jetzt noch nicht näher untersucht hat.

Die Salze der Monobrombuttersäure krystallisiren gleich denen der Buttersäure im Allgemeinen schwierig und nicht schön. Die meisten sind in Wasser löslich, besonders leicht die mit schwerer metallischer Basis. Ich habe bis jetzt nur das Blei-, das Silbersalz und den Aether näher untersucht.

Monobrombuttersaures Bleioxyd entsteht, wenn man eine wässrige Lösung von Bleizucker mit einer neutralen Auflösung von brombuttersaurem Kali versetzt, als ein weisser Niederschlag, der sich sofort zu einer zähen klebrigen Masse zusammenballt. Die Analyse des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab 38,19 p.C. Blei und 28,61 p.C. Brom. Die Formel verlangt 38,46 p.C. Blei und 29 p.C. Brom.

Monobrombuttersaures Silberoxyd wird erhalten auf Zusatz einer Auflösung von brombuttersaurem Kali zu einer wässrigen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Es ist ein weisser, voluminöser, krystallinischer Niederschlag, der sich mit kaltem Wasser gut auswaschen lässt. In dem im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salze wurden 39,92 p.C. Silber gefunden. Die Formel verlangt 39,41 p.C. Beim Kochen dieses Silbersalzes mit Wasser scheidet sich sofort Bromsilber aus und die Flüssigkeit nimmt eine saure Reaction an. Es wird hier nach Analogie wahrscheinlich *Butylactinsäure* gebildet werden.

Monobrombuttersaurer Aether. Die Monobrombuttersäure ätherificirt den Weingeist bei Anwesenheit einer Mineralsäure fast mit derselben Leichtigkeit wie die Buttersäure. Mischt man 4 Th. Monobrombuttersäure, 2—3 Th. Weingeist und 1½ Th. concentrirte Schwefelsäure, so erwärmt

sich das Gemisch und nach kuzer Zeit scheidet sich der Aether als eine schwere ölige Schicht aus. Er wird gereinigt wie der Butteräther und schliesslich der fractionirten Destillation unter Kohlensäure unterworfen. Der zwischen 178 und 190° übergehende Theil ist der reine Aether.

Derselbe ist eine farblose, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von angenehmem, dem des Butteräthers ähnlichem aber penetranterem Geruch. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich. Sein spec. Gew. ist = 1,33.

2) *Dibrombuttersäure.*

Diese Verbindung bildet sich, wenn man ein Gemisch aus 1 Aeq. Buttersäure und 4 Aeq. Brom in starken zugeschmolzenen Röhren 6—8 Stunden auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten erscheint die Luft in den Röhren farblos und die Flüssigkeit hat eine hellbraune Farbe angenommen.

Das Oeffnen der Röhren muss auch in diesem Falle mit grosser Vorsicht geschehen. Nach dem Entweichen des Bromwasserstoffs wird die rohe Dibrombuttersäure zunächst mit Wasser geschüttelt, um sie von den letzten Spuren Bromwasserstoff zu befreien. Dabei nimmt sie, gleich der Monobrombuttersäure, eine bedeutende Menge Wasser auf, von dem sie indess durch fortgesetzte Behandlung mit Chlorcalcium vollständig befreit werden kann.

Die mit der Säure ausgeführten Analysen stimmen zu der Formel $C_8H_6Br_2O_4$.

Die Dibrombuttersäure ist eine vollkommen klare, gelbe Flüssigkeit von dicköliger Consistenz und eigenthümlich aromatischem, von dem der Monobrombuttersäure verschiedenem Geruch. Ihr spec. Gew. ist = 1,97. Von Wasser gebraucht sie 30—31 Theile zu ihrer Lösung. Ihr Siedepunkt hat sich eben so wenig wie der der Monobrombuttersäure mit Genauigkeit bestimmen lassen, da auch sie schon unter ihrem Siedepunkte sich theilweise zersetzt.

Im festen, krystallisirten Zustande hat der Verf. die Dibrombuttersäure nicht erhalten können; sie scheint da-

her mit der von Cahours entdeckten Bromotriconsäure nicht identisch, sondern nur isomer damit zu sein.

Die Salze dieser Säure sind denen der Monobrombuttersäure ähnlich und krystallisiren auch nur schwierig. Mit der Untersuchung derselben ist der Verf. zur Zeit noch beschäftigt.

Der Verf. hat endlich versucht, die *Tetrabrombuttersäure* ($C_8H_4Br_4O_4$) darzustellen.

Erhitzt man 1 Aeq. Dibrombuttersäure und 4 Aeq. Brom in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit, etwa 20—24 Stunden auf 150—180°, so findet eine sichtbare Einwirkung statt. Beim Oeffnen der Röhren entweichen Ströme von Bromwasserstoffgas und aus der zurückbleibenden zähflüssigen Masse, die noch etwas freies Brom enthält, scheiden sich nach einiger Zeit schöne lange nadelförmige Krystalle aus. Diese können ihrer Bildung nach nichts Anderes sein als Tetrabrombuttersäure. Sie sind in Alkohol und Aether leicht löslich.

Der Verf. hat diese interessante Verbindung bis jetzt nicht in genügender Menge erhalten, um sie genau untersuchen zu können, wird aber Ausführlicheres darüber mittheilen.

LXIV.

Solanin und Solanidin.

Die von C. Zwenger und A. Kind veröffentlichte Notiz (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 244) über die Spaltbarkeit des Solanins in Zucker und eine Base bestätigte kurz darauf (ib. CX, 167) O. Gmelin, jedoch fand er abweichend von den bisherigen Analysen das Solanin stickstofffrei und gab die aus seinen mehr oder weniger unter einander differirenden Analysen zu ziehenden Formeln nur mit Vorbehalt späterer Berichtigungen.

Nun haben die beiden ersteren Chemiker eine ausführliche Mittheilung ihrer Untersuchung gegeben (Ann.

d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 129), und aus dieser geht hervor, dass die Angaben Gmelin's in mehreren Beziehungen irrthümlich sind, namentlich was die angebliche Stickstofflosigkeit des Solanins anlangt. Die wesentlichen Resultate der Untersuchung sind nachstehend kurz zusammengefasst.

Das zu den Versuchen erforderliche Solanin bereiteten die Verf. aus frischen, nicht zu lang entwickelten Kartoffelkeimen durch Auskochen mit schwach schwefelsaurem Wasser und Fällen der warmen Lösung mit Ammoniak. Der Niederschlag wurde mit Alkohol ausgekocht und das auskrystallisirte Solanin mehrmals aus Weingeist umkrystallisirt. Als Beweis für seine Reinheit gilt seine ungetrübte Lösung in Salzsäure, welche nicht stattfindet, wenn durch die Operation schon ein Theil des Solanins gespalten ist.

Das Solanin löst sich in kaltem Alkohol nur wenig, in kochendem leichter; es scheidet sich in feinen, farblosen, seideglänzenden Nadeln aus, auch wenn die Lösung verdunstet. Wasser und Aether lösen das Solanin fast gar nicht. Ammoniak fällt es aus seinen Salzlösungen gelatinös, an der Luft hornartig austrocknend. Der Geschmack des Solanin ist schwach bitter und brennend. Bei etwa 235° C. schmilzt es zu einer gelblichen, amorph erstarrenden Masse; stärker erhitzt liefert es ein krystallinisches Sublimat von Solanidin und den Geruch nach verbranntem Zucker; an der Luft brennt es mit russender Flamme und hinterlässt poröse Kohle. Rasch trocken destillirt giebt es ein saures zähes Destillat, welches Solanidin gelöst enthält.

Kochende Kalilauge zersetzt das Solanin nicht, Silbernitrat und Goldchlorid reducirt es in der Wärme, aber nicht alkalische Kupferoxydlösung.

Es ist ausnehmend schwache Basis und reagirt nur in alkoholischer Lösung auf Lakmuspapier. Mit Säuren bildet es neutrale und saure Salze von bitterem und brennendem Geschmack, leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich, und meist nur amorph sich ausscheidend; wenig Wasser löst dieselben, viel Wasser zersetzt sie unter Ab-

scheidung von Solanin; wovon nur das saure Sulfat eine Ausnahme macht.

Concentrirte Salpetersäure löst anfangs das Solanin farblos auf, bald aber entsteht schön bläulichrothe Färbung, dann Ausscheidung eines braunen Harzes und beim Erwärmen heftige Entwickelung rother Dämpfe, Gelbfärbung der Flüssigkeit und schliesslich Ausscheidung weisser Krystalle.

Verdünnte Salz- oder Schwefelsäure zersetzen in der Wärme sehr leicht das Solanin, es scheidet sich das neue Solanidinsalz aus und in der Lösung befindet sich Zucker. Sind die Säuren etwas concentrirt, so geht die Zersetzung in der Kälte schon vor sich, aber das Product besteht aus zwei neuen Basen, welche aus dem Solanidin entstehen. Dieselbe Spaltung bewirkt auch Oxalsäure, nicht aber Essigsäure. Daher lassen sich Solaninsalze mit Ueberschuss starker Säuren durch Eindampfen überhaupt nicht gewinnen, und wenn man solche erhalten will, müssen sie durch Aether aus der Lösung gefällt werden, was bei den nachgenannten Salzen stets geschah.

Die Analyse des Solanins (unter der Luftpumpe getrocknet) gaben folgende Zahlen, welche zur Formel $C_{86}H_{70}NO_{32}$ führen:

						Berechnet.
C	60,40	60,19	59,72	60,02	59,73	60,28
H	8,48	8,41	8,37	8,45	8,27	8,40
N	1,31	1,42	—	—	—	1,37
N	—	—	—	—	—	30,22

Salzsaures Solanin, durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Fällen mittelst Aether bereitet, ist eine gelatinöse Masse, die an der Luft gummiartig eintrocknet und zerrieben ein weisses Pulver giebt. Es besteht, im Vacuo getrocknet, aus $C_{86}H_{70}NO_{32}HCl$ und ist beständiger als alle übrigen neutralen Solaninsalze. — Das Doppelsalz mit *Platinchlorid* durch Aether ausgefällt und wenigstens vier Mal in Weingeist gelöst und wieder durch Aether gefällt, ist flockig, schwach gelblich, löst sich ohne Zersetzung leicht in kochendem Wasser und Weingeist und besteht bei 100° getrocknet aus $C_{86}H_{70}NO_{32}HCl + PtCl_2$.

Saures schwefelsaures Solanin fällt stets bei Zusatz von Aether zu der schwefelsauren Lösung des Solanins und wird durch mehrmaliges Lösen in Weingeist und Wiederausfällen durch Aether gereinigt. Es ist amorph, durchsichtig, leicht in Wasser löslich und besteht, im Vacuo getrocknet, aus $C_{86}H_{70}NO_{32}, \dot{H}_2\dddot{S}_2$.

Das *neutrale Sulfat* erhält man durch Behandeln des vorigen mit überschüssigem Solanin und Verdunsten im Vacuo als durchsichtige gummiartige Masse von schwach saurer Reaction, die durch viel Wasser leicht zersetzt wird und bei 100° getrocknet aus $C_{86}H_{70}NO_{32}\dot{H}\dddot{S}$ besteht.

Oxalsaures Solanin, durch Behandeln überschüssigen Solanins mit Oxalsäure und Verdampfen der Lösung im Vacuo bereitet, bildet harte krystallinische Krusten, welche bei 100° C. Wasser verlieren, und löst sich leicht in kaltem Wasser, in heissem zersetzt es sich. Es besteht bei 100° aus $C_{86}H_{70}NO_{32}\dot{H}_2C_4O_6$ und im lufttrocknen Zustande ist es ein Gemenge von wasserhaltigem und wahrscheinlich wasserfreiem Salz. Der Wassergehalt scheint 14 Atome zu betragen.

Essigsaures Solanin ist ein sehr unbeständiges Salz, dessen Lösung schon durch Zusatz von Aether zerlegt wird.

Um das Solanin zu spalten, kocht man dasselbe am zweckmässigsten mit verdünnter Salzsäure, wobei sich das salzsaure *Solanidin* rasch und fast vollständig krystallisirt ausscheidet. Durch Auflösen in Weingeist und Fällen vermittelst Aether reinigt man die Krystalle und durch Ammoniak zersetzt man deren weingeistige Lösung behufs Ausscheidung des Solanidins. Letzteres wird als gelatinöser Niederschlag ausgeschieden und zuerst aus Alkohol, dann aus Aether umkrystallisirt.

Das Solanidin löst sich sehr wenig in kochendem Wasser, leichter in starkem Weingeist, noch leichter in kaltem Aether. Aus letzteren beiden krystallisirt es in feinen seideglänzenden Nadeln, mitunter auch in dickeren vierseitigen Prismen. Die Lösung schmeckt bitter und adstringirend. Reines Solanidin bleibt bei 100° unver-

ändert, schmilzt rasch erhitzt über 200°, weiter erhitzt sublimirt es sich und lässt nur wenig Kohle. — Es reducirt weder Silbersalz noch Goldchlorid noch alkalische Kupferoxydlösung. Durch kochende concentrirte Kalilauge erleidet es keine Veränderung, aus seinen Salzlösungen wird es durch Alkalien vollständig als weisse Gallert ausgeschieden. Kalte concentrirte Salpetersäure verwandelt es nach und nach in eine rosenrothe ölige Flüssigkeit. Concentrirte Schwefelsäure färbt es roth, löst es allmählich mit dunkelrother Farbe, und Wasser fällt kein Solanidin, sondern andere Basen aus der Lösung. Weniger concentrirte Schwefelsäure veranlasst nach einiger Zeit die Ausscheidung eines gelben Niederschlags derselben Natur. Solanin verhält sich gegen Schwefelsäure eben so.

Das Solanidin reagirt alkalisch und bildet neutrale und saure krystallisirbare Salze von adstringirendem Geschmack und schwer löslich in Wasser und Säuren.

Die Zusammensetzung des Solanidins ist $C_{50}H_{40}NO_2$, in 100 Th.:

				Berechnet.
C	80,93	81,05	80,78	81,08
H	11,15	11,09	11,21	10,81
N	3,83	3,75	—	3,78
O	—	—	—	4,33

Salzsaures Solanidin, in weingeistiger Lösung mit Aether versetzt, scheidet sich nach einiger Zeit an den Gefässwänden krystallinisch aus und kann durch Wiederlösen in Weingeist und langsames Verdunsten in rhombischen Säulen mit Brachydoma und Endfläche erhalten werden. Es löst sich fast nicht in Aether, sehr wenig in Wasser und leicht in Alkohol. Es sublimirt bei hoher Temperatur und besteht aus $C_{50}H_{40}NO_2HCl$.

Giesst man weingeistige Lösung von salzsaurem Solanidin und Platinchlorid unter Umrühren in Wasser, so scheidet sich ein Doppelsalz in gelben Flocken aus, welche man durch Lösung in kochendem Alkohol und Zusatz von Wasser reinigt. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz als rein gelbes Pulver aus, welches sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol löst. Es besteht aus:



$$C_{50}H_{40}NO_2HCl + PtCl_2.$$

Salpetersaures Solanidin, wie das vorige dargestellt, bildet büschelförmig gruppirte Nadeln, die durch kochendes Wasser in Base und Säure sich zerlegen.

Schwefelsaures Solanidin. Löst man in schwefelsäurehaltigem Wasser unter Zusatz von etwas Weingeist Solanidin auf und verdampft langsam den Weingeist, so erhält man feine Nadeln oder krystallinisches Pulver eines sauren Salzes, welches leicht in Alkohol und wenig in Wasser sich löst. An der Luft trocknet es zu einer durchscheinenden Masse ohne Krystallwasser ein und nimmt bei Zusatz von Wasser wieder krystallinische Gestalt an. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es aus seiner wässrigen Lösung als weisser Niederschlag gefällt. Es verbindet sich leicht mit neutralem Salz in wechselnden Verhältnissen, daher lassen die Analysen über den Wassergehalt in Unsicherheit.

Die durch Spaltung des Solanins erhaltene Lösung lieferte nach Entfernung der Schwefelsäure und der Basen einen Krystallbrei, aus welchem durch Umkrystallisiren rhombische Prismen mit allen Eigenschaften des Traubenzuckers und der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_{14}$ gewonnen wurden.

Die Spaltung des Solanins geschieht also nach der Gleichung: $C_{86}H_{70}NO_{32} + 6\dot{H} = C_{50}H_{40}NO_2 + 3.C_{12}H_{12}O_{12}$, und wir finden im Solanin ein Glukosid, welches als Spaltungsproduct eine Base giebt.

LXV.

Notizen.

1) *Monobrombuttersäure und Monobromvaleriansäure. — Anderthalb-Chlorkohlenstoff aus Buttersäure.*

Während v. Gorup und Klincksieck und Naumann die Monobrombuttersäure durch directe Einwirkung

der Stoffe auf einander und die beiden Ersteren die Monobromvaleriansäure auf dieselbe Weise darstellten (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 251) hat A. Borodine (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIX, 121) beide Säuren durch Behandlung ihrer Silbersalze mit Brom nach Peligot's Methode (s. dies. Journ. VII, 330) gewonnen.

Sie sind beide farblose ölähnliche Flüssigkeiten, die bei der Destillation sich zersetzen (wie auch v. Gorup beobachtete). Die Monobromvaleriansäure liefert bei der Destillation Valeriansäure und etwas Valeral. Ihre Salze sind sehr unbeständig und geben beim Abdampfen in der Lösung ausser Brommetall und Valeriansäure eine wahrscheinlich der Glykolsäure homologe Säure (was für die Brombuttersäure Naumann nachgewiesen hat).

Wenn Buttersäure in directem Sonnenlicht mit Chlor behandelt wird, schliesslich unter Erwärmung der Retorte, so erhält man nach Dr. Naumann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 120) ein reichliches Sublimat von Krystallen des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs, C_2Cl_3, (Schmelzpunkt 160°, Siedepunkt 182°). In der Retorte bleibt eine zähe Flüssigkeit nebst Krystallen, diese letzteren sind ebenfalls derselbe Chlorkohlenstoff. Die sublimirten Krystalle sind nicht ganz frei von einem Substitutionsproduct der Buttersäure und verlieren daher bei wiederholter Sublimation an Sauerstoff. Durch Umkrystallisiren aus Aether aber erhält man sie rein.

---

2) *Kleine Gasanstalt für chemische Laboratorien.*

Der Vortheil der Anwendung von Leuchtgas als Brennmaterial in chemischen Laboratorien ist so gross, dass man auch in Laboratorien, die entfernt von Gasanstalten liegen, darauf bedacht sein muss, sich denselben zu verschaffen. Diess ist glücklicherweise nicht sehr schwer. Auf der agrikulturchemischen Versuchsstation zu Weidlitz, im Königl. Sächs. Markgrafthum Oberlausitz, hat der Dirigent des Laboratoriums, Herr Dr. J. Lehmann, eine

kleine Gasanstalt hergestellt, welche beweist, dass die Herstellung einer solchen eben so leicht ausführbar als ökonomisch vortheilhaft ist. Die Beschreibung der Anstalt findet sich in den Mittheilungen des landwirthschaftlichen Kreisvereins für das Königl. Sächs. Markgrafthum Oberlausitz. 3. Bd. August 1860. 5. Heft. Die Anstalt hat einen kleinen Gasofen mit einer 3 Fuss 7 Zoll langen Retorte von 10 Zoll lichter Weite und 6 Zoll Höhe. Die Feuerung dient zugleich zum Heizen eines Heerdes und eines Trockenschrankes. Der Condensator besteht aus einem 1 Fuss hohen 14 Zoll weiten Topfe und einem aus 7 Stück 7 Fuss hohen eisernen Röhren gebildeten Röhrensystem. Der Reinigungsapparat hat 3 Fuss 3 Zoll Höhe und 4 Zoll im Durchmesser. Das Gasometer hält 460 Cub.-F. Im Laboratorio befinden sich 24 Gasbrenner, theils zu chemischen Zwecken, theils zur Beleuchtung dienend. Die Kosten der Erzeugung von 1000 Cub.-F. Steinkohlengas stellen sich auf ungefähr 2½ Thlr., die Kosten der Anlage auf ungefähr 300 Thlr. Der Verbrauch an Gas beträgt jährlich 15,600 Cub.-F., die 32 Thlr. kosten. Die Anstalt besteht seit mehreren Jahren und es ist bis jetzt keine Reparatur daran nöthig gewesen. Die Apparate sind aus der Maschinenfabrik des Commissionsrath Blochmann in Dresden hervorgegangen. E.

---

3) *Salze der Leucinsäure.*

Das zur Bereitung dieser Säure erforderliche Leucin stellte P. Waage (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 295) nach Schwanert's Methode, und die Leucinsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure dar. Durch Aether wurde die Leucinsäure der wässrigen Lösung entzogen und nach dem Verdunsten dieselbe in viel kochendem Wasser gelöst, mit Zinkacetat versetzt und das niederfallende leucinsaure Zinkoxyd mit wenig Wasser gewaschen, aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrat schied sich die Leucinsäure beim Verdunsten in farblosen Nadeln ab.

Dieselben schmelzen bei 73°, erstarren oft wenig darunter, bisweilen aber erst unter 0°. Sie schmecken bitterlich, lösen sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether und bestehen über Schwefelsäure getrocknet aus $C_{12}H_{12}O_6$.

Auf dem Wasserbad sublimiren sie theils in schönen Nadeln, theils hinterlassen sie einen in Wasser erst nach längerem Kochen löslichen Syrup (wahrscheinlich vom Anhydrid der Säure). Destillirt man die Krystalle der Leucinsäure bei 225°, so geht Wasser über, im Hals sublimirt unveränderte Säure und im Rückstand bleibt anscheinend Anhydrid, wenn es nicht eine dem Lactid entsprechende Substanz ist.

Von den Salzen der Leucinsäure krystallisiren die der *Alkalien* nicht; das *Kalksalz* scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten in farblosen Nadeln aus, die leicht in Wasser und Alkohol sich lösen.

Das *Barytsalz*, $C_{12}H_{11}BaO_{12}$, bildet aus Weingeist umkrystallisirt seideglänzende blättrige Krystalle.

Das *Zinkoxydsalz* stellt seideglänzende sehr leichte Schuppen $C_{12}H_{11}ZnO_6 + \dot{H}$ dar, die bei 100° ihr Wasser verlieren.

Das *Kupferoxydsalz* aus Wasser als grüner flockiger Niederschlag gefällt, bildet aus Weingeist blau glänzende Schuppen $C_{12}H_{11}CuO_6$, die bei 100° nichts verlieren.

Das *Silbersalz* kann durch Absättigung der Säure wie auch durch doppelte Zersetzung erhalten werden. Es ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich und kann daraus durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden. Seine Zusammensetzung ist $C_{12}H_{11}AgO_6$.

---

4) *Ueber das sogenannte Leucinsäurenitril.*

Dieser Körper, welchen Limpricht und Hesse (s. dies. Journ. LXXXIII, 382) als einen Gemengtheil des bei der Fäulniss der Hefe entstandenen sogenannten Pseudoleucins (?) abdestillirt hatten, ist auch von Erlenmeyer (Ann. der Chem. u. Pharm. CXIX, 17) analysirt und in seiner Zu-

sammensetzung identisch mit dem von **Limpricht** und **Hesse** untersuchten und mit dem von **Bopp** aus den Mutterlaugen des Leucins erhaltenen erkannt worden. Ihm kommt die Formel $C_{12}H_{11}NO_2$ zu.

In Bezug auf die Bildung dieses Körpers bemerkt der Verf., dass man ihn nur dann durch Extraction des Tyrosins mit Weingeist erhalte, wenn das Tyrosin genau nach **Bopp's** Verfahren dargestellt sei. Er scheine überhaupt kein directes Zersetzungsproduct der Eiweisskörper durch Säuren zu sein, sich vielmehr erst durch wiederholtes Abdampfen und Stehenlassen der leucinhaltigen Flüssigkeit zu bilden. Denn wenn man die durch Behandlung des Fibrins mit Schwefelsäure erhaltene Lösung nach Auskrystallisiren des Tyrosins schnell zur Syrupsdicke abdampft, so zieht Weingeist daraus keine Spur des **Bopp'**schen Körpers aus; wohl aber, wenn der Syrup Tage lang gestanden hat.

Was die Bezeichnung „Leucinsäurenitril" anlangt, so hält sie der Verf. nicht für passend, denn stammt der Körper von der Leucinsäure, so ist er vielmehr Leucinsäureimid, d. h. saures leucinsaures Ammoniumoxyd minus $4\dot{H}$, während das Leucin dann Leucaminsäure ist. Der Verf. hält diess so lange für zweifelhaft, bis aus dem sauren leucinsauren Ammoniak das Imid dargestellt und als identisch mit **Bopp's** Substanz nachgewiesen ist. Er hält auch die Leucinsäure nicht für Leucaminsäure, so wenig wie überhaupt die Aminsäuren der Glykolsäurereihe identisch seien mit den Glycinen (Glykokoll und dessen Homologen). Obwohl **Limpricht** und andere ohne Weiteres die Glycine als Amidsäuren aufführen, so scheint diess doch noch nicht mit voller Berechtigung zu geschehen. Denn die Versuche von **Dessaignes** lehren, dass es einen vom Glykokoll verschiedenen, aber mit ihm isomeren Körper giebt, welcher den Namen Glykolaminsäure verdient.

Der Verf. behält sich vor, weitere experimentelle Gründe für seine Ansicht und vielleicht über die Ursachen der Verschiedenheit der Amide und Aminsäuren der Glykolreihe zu bringen.

---

5) *Dimorphie des Arsens, Antimons und Zinks.*

In Bezug auf das Arsen und Antimon hat J. Cooke jun. die Beobachtung gemacht, dass sie unzweifelhaft auch im regulären System krystallisiren, rücksichtlich des Zinks erschliesst er es aus der Form gewisser unreinen Zinkschmelzen (Sillim. Amer. Journ (2.) XXXI. No. 92. p. 191).

Das Arsenik erhält man in Oktaëdern entweder nach Elsner's Verfahren (s. dies. Journ. XXII, 344) oder indem man rhomboëdrisch krystallisirtes Arsen in einer Atmosphäre von Wasserstoff umsublimirt, oder indem wenig Arsenwasserstoff in einem Wasserstoffstrom geglüht wird. Die kleinen mikroskopischen Krystalle sind in ihren Flächenwinkeln messbar und diese weisen gleichseitige Dreiecke aus.

Antimon erhält man in kleinen Oktaëdern mit den Combinationen des Würfels und Dodekaëders, wenn Antimonwasserstoff im Wasserstoffstrom geglüht wird. Es gelingt hierbei durch nochmaliges Erhitzen des metallischen Absatzes im Wasserstoff grössere Krystalle als beim Arsen zu gewinnen.

Auch für das Zink glaubt der Verf. oktaëdrische Form beanspruchen zu dürfen. Dafür spreche sowohl die Beobachtung G. Rose's an den Klaproth'schen Krystallen von Messing als die von Storer (s. dies. Journ. LXXXII, 239) an Zink-Kupferlegirungen gemachte. Diese schieden sich in dem verschiedensten Mischungsverhältniss oktaëdrisch aus, und daraus lässt sich Isomorphie erschliessen. Ferner hat der Verf. die Beobachtung gemacht, dass beim Zusammenschmelzen von Zink mit Arsen die unvollkommen geflossene Masse Höhlungen enthält, welche mit glänzenden Oktaëdern ausgekleidet sind. Diese bestehen aus 81,18 p.C. Zink und 18,82 p.C. Arsen, was durchaus keinem bestimmten Aequivalentverhältniss entspricht. Der Verf. meint daher, dass es hier ähnlich wie bei den Kupferlegirungen sei, es existiren isomorphe Mischungen zwischen Arsen und Kupfer. Uebrigens sei es eine alte Erfahrung, dass ganz reine Metalle am wenigsten gut krys-

tallisiren. Die schönsten Bleikrystalle von Clausthal enthalten Antimon, und Aehnliches findet man beim Wismuth. Die von Laurent und Holms analysirten rhombischen Prismen von Zink enthielten etwas Eisen, und die von Warren de la Rue gemessenen enthielten **90** p.C. Zink, **2,56** Eisen, **6,0** Blei, **1,44** Kupfer. Er selbst habe nadelförmige Krystalle eines Ofenproducts untersucht und darin **91,3** p.C. Zink und **8,7** p.C. Arsen gefunden. Es scheint also auch das Zink dimorph zu sein.

---

6) *Mineralanalyse.*

Ein zur Chloritgruppe gehöriges dem Aphrosiderit ähnliches Mineral hat L. J. Igelström untersucht (*Oefvers. af Ak. Förhandl.* **1860**. *p.* **453**).

Dasselbe findet sich auf Gängen im Gneis zusammen mit Eisenglanz, Apatit, Kalkspath, Quarz und Sphen, in Wermland bei Guistberg, Kirchspiel Oestmark. Unter dem Mikroskop erscheint es als Aggregat kleiner durchscheinender perlglänzender olivengrüner Blätter. Strich grüngrau. Härte = **1**. Wird vor dem Löthrohr braunroth und schmilzt nur in dünnen Kanten zu einer schwarzen Masse. Chlorwasserstoffsäure, selbst kalte, zersetzt es vollständig. Das Volk in Wermland verwendet es da, wo es sich reichlich findet, zu Topfsteinarbeiten, wie Messerscheiden, Pfeifen etc.

Es besteht in **100** Th. aus:

		Sauerstoff.	Verhältniss.
Kieselsäure	25,00	12,98	4
Thonerde	20,60	9,62	3
Eisenoxydul	32,00	7,10	} 4
Magnesia	14,30	5,61	}
Wasser	7,60	6,75	2

Diess entspricht der Formel des Verf.:

$3((\dot{Fe}, \dot{Mg})_4\dddot{Si}) + \dddot{Al}_3\dddot{Si} + 6\dot{H}$ [od. $\dot{R} = (\dot{Fe}\dot{Mg})$] $\dot{R}_4\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si} + 2\dot{H}$, unterscheidet sich also von Rammelsberg's Formel für den Aphrosiderit durch den Mindergehalt von **1** Atom $\dot{R}$.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1861.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND LXXXII—LXXXIV.

A.

Die römischen Zahlen bezeichnen den Band, die arabischen die Seite, das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu ....

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Berichtigungen.

Bd. LXXXII. S. 295 Z. 5 v. u. statt abgekochtes l. ausgekochtes.
„ 304 „ 2 v. u. „ ist frei l. ist niemals frei.
„ 305 „ 3 v. o. „ normale l. anormale.
„ 311 „ 22 v. u. (Anmerk.) statt: dies Verhalten l. das Verhalten.

In A. Mitscherlich's Fortsetzung der Beiträge zur analytischen Chemie etc. d. J. Bd. LXXXIII. Seite 455 sind folgende Berichtigungen zu machen:

S. 462 Z. 13 statt 230 lies 200.
„ 464 „ 20 „ 28,10 lies 26,62.
„ — „ 23 „ 29,53 „ 39,26.
„ — „ 30 „ 39,15 „ 39,01.
„ — „ 35 „ 87,43 „ 87,29.
„ — „ 36 „ 12,57 „ 12,71.
„ 468 „ 14 ist „die“ zu streichen und statt gefällten zu lesen gefällte.
„ 475 unter Löwigit nach der Formel berechnet:
statt 9,63 lies 9,80
„ 36,01 „ 35,95
„ 37,86 „ 37,78
„ 16,50 „ 16,47
„ — Z. 13 statt 0,26 lies 0,25
„ 475 „ 1 v. u. statt Salzsäure lies Schwefelsäure.
„ 479 „ 1 nach bilden, ist einzuschalten: „wenn schwefelsaure Thonerde und Löwigit,
„ — „ 16 statt Voltai lies Voltait.
„ — „ 18 ist „zweierlei“ zu streichen.
„ 487 „ 4 statt Montiene lies Montione.
„ 490 „ 1 v. u. statt p lies q.
„ — „ 8 v. u. statt Gas lies Glas.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

